

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Объект авторского права  
УДК 543.554.2:543.554.6

**СЕМЁНОВ**  
Андрей Владиславович

**ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ pH  
НА ОСНОВЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ ПЕРЕНОСЧИКОВ  
АМИННОГО ХАРАКТЕРА**

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук  
по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Минск, 2023

Работа выполнена в Белорусском государственном университете и в  
Учреждении Белорусского государственного университета  
«Научно-исследовательский институт физико-химическим проблем»

Научный руководитель – **Егоров Владимир Владимирович**,  
доктор химических наук, профессор,  
профессор кафедры аналитической химии  
Белорусского государственного университета.

Официальные оппоненты: **Свиридов Дмитрий Вадимович**,  
член-корреспондент НАН Беларуси,  
доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой неорганической химии  
Белорусского государственного университета;

**Ратько Александр Анатольевич**,  
кандидат химических наук,  
заместитель директора  
по научной и инновационной работе  
ГНУ «Институт общей и неорганической химии  
Национальной академии наук Беларуси»

Оппонирующая организация – Учреждение образования «Белорусский  
государственный технологический университет»

Защита состоится «31» октября 2023 г. в 10.00 на заседании совета  
по защите диссертаций Д 02.01.09 при Белорусском государственном  
университете по адресу: 220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 8 (корпус  
юридического факультета), ауд. 407.

Телефон ученого секретаря (8-017) 209-55-58, e-mail: kvetik@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского  
государственного университета.

Автореферат разослан «29» сентября 2023 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций,  
доктор химических наук, профессор

А.В. Блохин

## ВВЕДЕНИЕ

Определение рН имеет большое значение при мониторинге окружающей среды, в пищевой промышленности, в агрохимии, почвоведении, при изучении процессов коррозии, а также в научных исследованиях.  $H^+$ -селективные электроды ( $H^+$ -СЭ) на основе нейтральных переносчиков (НП), обладают на 2–3 порядка более низким сопротивлением мембраны, по сравнению со стеклянными, что обуславливает возможности миниатюризации, существенно расширяя сферу их практического использования. НП аминного характера, также называемые ионофорами, представляют собой гидрофобные азотсодержащие основания, способные к селективному взаимодействию с ионами водорода в мембране. Для количественного описания функционирования  $H^+$ -СЭ на основе НП аминного характера было предложено 2 теоретических модели, а именно модель, предполагающая полную диссоциацию частиц в мембране и модель, согласно которой все ионные частицы образуют прочные ассоциаты. Однако ни одна из моделей не является в достаточной степени обоснованной по причине отсутствия на момент их разработки сведений о константах ассоциации катионов третичных аминов с ионообменником, а также констант ассоциации экстрагируемых катионов и анионов с ионными компонентами мембраны. Исходя из существующих литературных данных по константам ассоциации следует, что наиболее реалистичной является модель частичной ионной ассоциации, разработанная в настоящей диссертации. В этом случае наиболее обоснованным представляется описание потенциала в рамках общего подхода многочастичного приближения (МЧП). Попытки подобных расчетов применительно к  $H^+$ -СЭ на основе НП аминного характера до сих пор не предпринимались, что во многом обусловлено дефицитом численных значений параметров, необходимых для количественных расчетов, и отсутствием удобных методов их определения.

Между тем, проведение таких расчетов на основании экспериментально определенных констант межфазных (константы коэкстракции и ионного обмена) и внутримембранных (константы ионной ассоциации и диссоциации протонированной формы ионофора) равновесий, надежные и технически удобные методы определения которых были разработаны в процессе выполнения настоящей работы, а также сопоставление теоретически рассчитанных электродных функций с данными эксперимента представляет существенный интерес для выявления некоторых неочевидных факторов, ответственных за изменение диапазона функционирования  $H^+$ -СЭ, и обоснования перспективных структур НП для решения практических задач.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Связь работы с крупными научными программами и темами.** Работа выполнялась в рамках задания НИР 2.1.01.02/2 «Разработка электрохимических сенсоров на основе новых ионофоров, ионообменников, функциона-лизированных полимеров и методик их использования в анализе» (2021–2025 гг., № ГР 20210513), входящей в состав НИР «Разработка методов получения новых ионообменников и ионофоров для использования в качестве компонентов мембран электрохимических сенсоров», включенной в комплексное задание «Разработка новых каталитических и оптически активных композитных материалов на основе полимерных и низкомолекулярных конденсированных сред» государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», подпрограммы «Химические технологии, процессы и реагенты», утвержденной постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 27.07.2020 № 438; в рамках задания 2.38 «Изучить влияние межфазовых и внутримембранных равновесий, а также диффузионных процессов на функционирование ионоселективных электродов, обратимых к ионам гидрофобных физиологически активных кислот и оснований, и разработать электроды для фармацевтического анализа», выполнявшейся в соответствии с государственной программой научных исследований «Химические технологии и материалы» (2019–2020 гг., № ГР 20190696), утвержденной постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 10.06.2015 № 483; а также в рамках гранта БРФФИ № X19M-008 «Обоснование дизайна ионоселективных электродов и алгоритмов их использования в анализе на основе экстракционно-обусловленной динамической диффузионной модели межфазового потенциала» (2019–2021 гг., № ГР 20192063; решение Научного совета Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований от 29.04.2019, протокол № 1).

**Цель и задачи исследования.** *Цель исследования* – разработка теории функционирования  $H^+$ -СЭ на основе НП аминного характера, основанной на знании констант ионной ассоциации в мембране, обладающей реальной прогностической способностью, и обоснование на основе полученных результатов стратегии поиска структур ионофоров с требуемыми свойствами.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие *задачи* научного и прикладного характера:

- Исследовать влияние различных факторов (природы и состава мембраны и электролитного фона) на верхние и нижние пределы обнаружения  $H^+$ -СЭ на основе НП аминного характера;
- определить константы межфазных (константы коэкстракции и ионного обмена) и внутримембранных (константы ионной ассоциации ионогенных компонентов мембраны с ионами фонового электролита и диссоциации протонированной формы ионофора) равновесий;

▪ разработать модель избирательной ионной ассоциации, позволяющую получить уравнения, в явном виде описывающие значения верхнего и нижнего пределов обнаружения  $H^+$ -СЭ как функции констант межфазных и внутримембранных равновесий;

▪ разработать алгоритм применения модели МЧП для  $H^+$ -СЭ на основе НП аминного характера, позволяющий рассчитывать величину потенциала во всем диапазоне изменений рН;

▪ оценить прогностическую способность разработанных моделей на основании сопоставления результатов численного моделирования с экспериментальными данными;

▪ выявить взаимосвязь между особенностями строения ионофоров и шириной рабочего диапазона рН  $H^+$ -СЭ и разработать состав мембраны электрода, сочетающего работоспособность в сильноокислых средах с широким диапазоном функционирования.

*Предмет исследования* – методы экспериментального определения констант ионной ассоциации в мембранах ИСЭ, а также коэффициентов распределения индивидуальных ионов («single-ion partition coefficients») между раствором и мембраной из экстракционных и потенциометрических данных и подходы к количественному описанию отклика  $H^+$ -СЭ на основе НП аминного характера.

*Объектами исследования* являлись ИСЭ с пластифицированными орто-нитрофенилоктиловым эфиром (о-НФОЭ) поливинилхлоридными (ПВХ) мембранами, содержащими в качестве электроактивных веществ НП аминного характера, а также жидкие катионо- и анионообменники.

**Научная новизна.** Впервые разработана обобщенная теория функционирования  $H^+$ -СЭ на основе НП аминного характера, описывающая отклик электродов в терминах фундаментальных термодинамических характеристик – констант межфазных и внутримембранных равновесий, свободная от необоснованных допущений сильной ассоциации либо полной диссоциации ионных компонентов в мембране. Разработаны новые методы экспериментального определения указанных выше характеристик и впервые создана база данных по коэффициентам распределения индивидуальных ионов и константам ассоциации, необходимых для априорного количественного прогнозирования влияния состава мембраны и исследуемого раствора на отклик  $H^+$ -СЭ. Показано, что ширина рабочего диапазона рН таких электродов зависит от природы ионофора, установлено, что причиной этой зависимости является различная склонность ионофоров к образованию ионных ассоциатов с анионами фонового электролита и сформулированы требования к перспективным структурам ионофоров, обеспечивающим расширение рН-диапазона функционирования.

**Основные положения диссертации, выносимые на защиту.**

1. Обобщенная теория функционирования  $H^+$ -СЭ на основе ионофоров аминного характера, позволяющая осуществлять надежное априорное

прогнозирование отклика таких электродов во всем диапазоне рН, исходя из фундаментальных термодинамических характеристик – коэффициентов распределения индивидуальных ионов, констант ионной ассоциации и значений  $pK_a$  аминов, что подтверждено сопоставлением теоретических расчетов с данными эксперимента.

2. Теоретические модели отклика  $H^+$ -СЭ на основе ионофоров аминного характера в кислой и щелочной областях в предположении избирательной ионной ассоциации, основанные на экспериментально установленных фактах гораздо более сильной ионной ассоциации ионогенных компонентов мембраны с экстрагируемыми ионами фонового электролита, чем друг с другом, что позволило получить уравнения, в явном виде описывающие значения верхнего и нижнего пределов обнаружения таких электродов как функцию составов мембраны, исследуемого раствора и констант межфазных и внутримембранных равновесий.

3. Способ определения констант ионной ассоциации в мембране из потенциометрических данных методом референтного иона, технически более простой, по сравнению с известным методом сэндвичевых мембран, и экспериментально определенные значения констант ионной ассоциации ряда катионов с ионообменником и анионов с катионами протонированных аминов.

4. Комплексный подход к оценке коэффициентов распределения индивидуальных ионов между водой и мембраной, основанный на изучении экстракционных равновесий, определении несмещенных значений коэффициентов селективности и учете констант ионной ассоциации в мембране, и экспериментально определенные значения коэффициентов распределения 18 практически значимых ионов, позволяющие рассчитать более 150 экспериментально труднодоступных значений констант коэкстракции и ионного обмена.

5. Обоснование необходимости учета при дизайне перспективных структур ионофоров различной способности их протонированных форм к ионной ассоциации с анионами, обусловленной, в частности, величиной положительных зарядов на атомах водорода протонированной аминогруппы и ближайшего окружения; разработанный состав мембраны электрода на основе трис-(3,4,5-додецилокси)бензилфенилэтиламина, обеспечивающий смещение предела измерения в кислой области на 4,5 единицы рН по сравнению с электродом на основе коммерческого  $H^+$ -II ионофора (нонадецилпиридина) при одновременном расширении рабочего диапазона рН на 0,5 единицы и сохраняющий работоспособность в сильноокислых средах вплоть до 4 М растворов соляной кислоты.

**Личный вклад соискателя.** Лично соискателем осуществлены получение экспериментальных данных, включенных в диссертацию, разработка алгоритмов расчетов и написание соответствующих программ в Wolfram Mathematica. Планирование исследований, анализ и обобщение полученных результатов,

подготовка и написание научных публикаций осуществлялись совместно с научным руководителем (д. х. н. В. В. Егоров). Участие к.х.н. Окаева Е.Б. заключалось в синтезе нейтральных переносчиков и ионообменников, к.х.н. Гурского А.Л. – в получении и интерпретации ЯМР спектров синтезированных нейтральных переносчиков, аспиранта Рагойжи Е.Г. – в квантово-химических расчетах структур нейтральных переносчиков.

**Апробация результатов диссертации.** Результаты диссертационной работы были представлены на V Республиканской научной конференции “Аналитика РБ” (Минск, Беларусь, 2017), X Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА–2020» (Казань, Россия, 2020) и Всеукраинской научной конференции «Аналитическая химия – методы и инструменты» (Ужгород, Украина, 2019).

**Опубликованность результатов диссертации.** Основные результаты диссертации отражены в 9 научных публикациях, в том числе: 6 статей в рецензируемых научных журналах, соответствующих п.19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий (8,1 авт. л.); 1 статья в сборнике материалов научных конференций; 2 тезисов докладов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из перечня условных сокращений и обозначений, введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, списка использованных источников и приложения. Работа изложена на 170 страницах, включая 27 рисунков на 16 страницах, 29 таблиц на 16 страницах, 109 формул на 17 страницах, 4 приложения на 12 страницах. Список использованных источников содержит 236 наименований на 23 страницах, включая 9 публикаций соискателя на 2 страницах.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

**Первая глава** содержит информацию об основных тенденциях в разработке не стеклянных  $H^+$ -СЭ и сферах их практического применения, в том числе, в составе сложных устройств. Основное внимание уделено рассмотрению механизма функционирования  $H^+$ -СЭ на основе ионофоров и принципам рационального выбора компонентов мембраны с целью обеспечения требуемых характеристик. Показано, что ни одна из существующих теорий функционирования  $H^+$ -СЭ на основе ионофоров не является в достаточной степени обоснованной по причине отсутствия на момент их создания значений констант ионной ассоциации в мембране. Дан критический анализ известных методов экспериментальной оценки констант ионной ассоциации в мембранах ИСЭ и коэффициентов распределения индивидуальных ионов между водой и мембраной.

Во **второй главе** описаны методики изготовления ИСЭ, определения их пределов обнаружения, коэффициентов селективности, а также новые подходы к определению констант межфазных и внутримембранных равновесий. Приведены сведения об используемых реагентах и оборудовании.

В **третьей главе** рассмотрено влияние состава мембраны и исследуемого раствора на отклик Н<sup>+</sup>-СЭ на основе НП аминного характера. В качестве НП ионов водорода использовались коммерчески доступные тридодециламин (Н<sup>+</sup>-I) и 4-нонадецилпиридин (Н<sup>+</sup>-II) ионофоры, а также синтезированные на кафедре аналитической химии трис-(3,4,5-додецилокси)бензилбензилэтиламин (Н<sup>+</sup>-С-1) и трис-(3,4,5-додецилокси)бензилфенилэтиламин (Н<sup>+</sup>-С-2) ионофоры, в качестве ионообменника – тетраакис-(4-хлорфенил)борат калия (КТХФБ). Результаты эксперимента сопоставлены с предсказаниями существующих теоретических моделей.

В таблице 1 приведены экспериментально определенные и теоретически рассчитанные в рамках обеих моделей значения верхнего и нижнего предела обнаружения (рН<sub>ВПО</sub> и рН<sub>НПО</sub>) в зависимости от состава мембраны.

Таблица 1 – Влияние абсолютной концентрации Н<sup>+</sup>-С-1 ионофора ( $\overline{C_{Am}^{tot}}$ ) и соотношения концентраций ионофор : ионообменник ( $\overline{C_{Am}^{tot}} : \overline{C_R^{tot}}$ ) на значения рН<sub>ВПО</sub> и рН<sub>НПО</sub> Н<sup>+</sup>-СЭ на фоне 0,1 М NaCl

$\overline{C_{Am}^{tot}}, \%_{\text{масс}}$	5,0	5,0	5,0	1,0	1,0	1,0
$\overline{C_{Am}^{tot}} : \overline{C_R^{tot}}, \text{М:М}$	5:1	3:1	2:1	5:1	3:1	2:1
$\overline{C_R^{tot}}, \text{мМ}$	13	22	34	2,7	4,5	6,7
рН <sub>ВПО</sub> (эксп.)	1,9	1,9	2,0	2,1	2,0	2,2
рН <sub>ВПО</sub> (теор. полн. дисс.)	2,4	2,2	≅2,0	3,1	2,9	2,7
рН <sub>ВПО</sub> (теор. сильн. асс.)	2,2	2,1	≅2,0	2,2	2,1	2,0
$\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_R^{tot}}, \text{мМ}$	54	45	34	11	8,9	6,7
рН <sub>НПО</sub> (эксп.)	12,5	12,4	12,2	12,0	11,9	11,7
рН <sub>НПО</sub> (теор. полн. дисс., сильн. асс.)	12,7	12,6	12,4	12,0	11,9	≅11,7

В диссертации показано, что влияние состава мембраны на значение рН<sub>НПО</sub>, определенное по отклонению потенциала от линейной зависимости на 18 мВ, в рамках обеих теорий описывается уравнениями типа:

$$\text{рН}_{\text{НПО}} = \text{Const} + \lg \frac{\left(\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_R^{tot}}\right)^2}{2\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_R^{tot}}}. \quad (1)$$

В то же время выражения для рН<sub>ВПО</sub> различаются:

$$\text{рН}_{\text{ВПО}} = \text{Const} - \lg \overline{C_R^{tot}}, \quad (2)$$

– согласно теории полной диссоциации и

$$\text{рН}_{\text{ВПО}} = \text{Const} + \frac{1}{2} \lg \left[ \frac{\overline{C_{Am}^{tot}}}{\overline{C_R^{tot}}} \right], \quad (3)$$

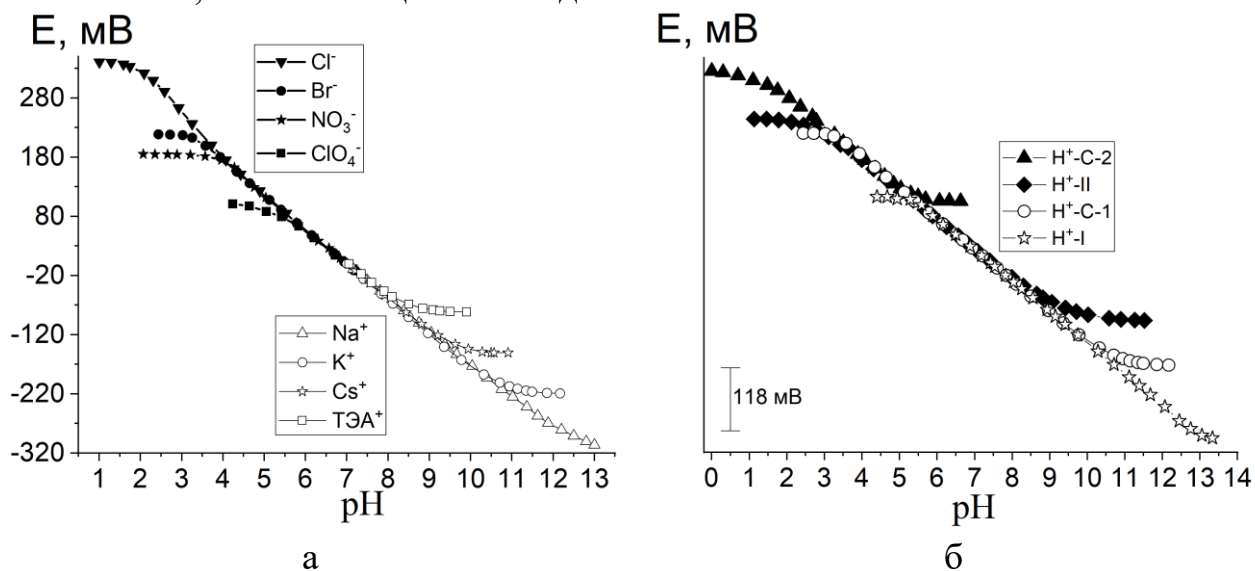
– согласно теории сильной ассоциации, где Const – величина, определяемая



природой компонентов мембраны и составом фонового электролита, но не зависящая от концентрации ионофора и ионообменника.

Как следует из данных, приведенных в таблице 1, происходит закономерное смещение  $pH_{НПО}$  электрода в щелочную область по мере увеличения как абсолютной концентрации амина, так и увеличения соотношения электроактивных веществ в изученных пределах, что согласуется с предсказаниями обеих моделей. Что касается  $pH_{ВПО}$ , то модель сильной ассоциации несколько лучше соответствует реалиям, по сравнению с моделью полной диссоциации.

В фиксированных (природа и концентрация фонового электролита) условиях значения как  $pH_{НПО}$ , так и  $pH_{ВПО}$  (рисунок 1) изменяются в ряду:  $H^+I > H^+C-1 > H^+II > H^+C-2$  в соответствии с уменьшением основности ионофора, что согласуется с выводами существующих теорий. Единица масштаба оси потенциалов выбрана кратной теоретическому наклону нернстовской зависимости, составляющей 59 мВ/дек.



**Рисунок 1 – Влияние а) природы солевого фона на отклик  $H^+C-1$  на основе  $H^+C-1$ , при фоновой концентрации катиона 0,1 М для  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ ;  $10^{-4}$  М для  $TЭA^+$  в щелочной области и 0,1 М концентрации аниона в кислой области и б) природы ионофора на отклик  $H^+C-1$  в растворах, содержащих 0,1 М фонового катиона  $K^+$  в щелочной области и 0,1 М фонового аниона  $Br^-$  в кислой (1 М  $ClO_4^-$  для  $H^+C-2$  ионофора); во всех случаях  $\overline{C_{Am}^{tot}} : \overline{C_R^{tot}} = 3:1$ ,  $\overline{C_{Am}^{tot}} = 5\%_{масс}$**

Установлено, что значения  $pH_{НПО}$  и  $pH_{ВПО}$  в целом коррелируют с изменением значений  $pK_a$ , однако количественная взаимосвязь между этими величинами не прослеживается (таблица 2). Например, значения  $pK_a$   $H^+I$  и  $H^+II$  ионофоров различаются на 5,8 единиц, тогда как соответствующие значения  $pH_{НПО}$  и  $pH_{ВПО}$  – в среднем на 4,2 и 2,6 единиц.

Таблица 2 – Значения динамического диапазона функционирования Н<sup>+</sup>-СЭ (5 % ионофора, соотношение ионофор : ионообменник равно 3 : 1) в растворах, содержащих 0,1 М фонового катиона в щелочной области и 0,1 М фонового аниона в кислой

Ионофор	Электролитный фон	pK <sub>a</sub> *	pH <sub>НПО</sub>	pH <sub>ВПО</sub>	ΔpH= pH <sub>НПО</sub> –pH <sub>ВПО</sub>
H <sup>+</sup> -I	KBr	10,9	13,5	5,2	8,3
H <sup>+</sup> -C-1		7,9	10,7	3,1	7,6
H <sup>+</sup> -II		5,1	9,3	2,7	6,6
H <sup>+</sup> -C-2		3,5	5,2	-0,2**	7,0**
H <sup>+</sup> -I	NaCl	10,9	>14,0	4,2	>9,8
H <sup>+</sup> -C-1		7,9	12,4	1,9	10,5
H <sup>+</sup> -II		5,1	10,8	1,5	9,3
H <sup>+</sup> -I	CsClO <sub>4</sub>	10,9	12,5	7,1	5,4
H <sup>+</sup> -C-1		7,9	9,6	5,2	4,4
H <sup>+</sup> -C-2		3,5	4,1	1,1**	3,9**

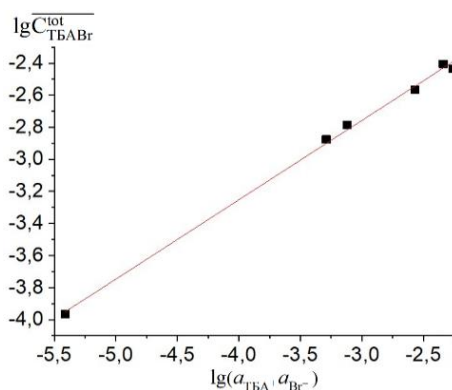
\*Значения pK<sub>a</sub> оценены из литературных данных для низших гомологов

\*\*Значения ΔpH 7,0 и 3,9 были рассчитаны исходя из соответствующих значений pH<sub>ВПО</sub>, экспериментально определенных в 3 М растворе бромида натрия и 1 М растворе перхлората натрия, соответственно

Из данных, приведенных в таблице 2, следует, что динамический диапазон функционирования Н<sup>+</sup>-СЭ существенно зависит от природы функциональных групп ионофора, что не согласуется с выводом теории полной диссоциации о независимости динамического диапазона функционирования от природы функциональных групп ионофора.

В четвертой главе представлены разработанные новые подходы к оценке констант ионной ассоциации в мембране и коэффициентов распределения индивидуальных ионов между раствором и мембраной.

**Константы ионной ассоциации** в мембране определялись разработанным в работе методом референтного иона, для которого образованием ионного ассоциата с ионообменником можно пренебречь. В качестве референтного иона в случае катионов использовали катион тетрабутиламмония (ТБА<sup>+</sup>), а в случае анионов – тетрафенилборат-анион (ТФБ<sup>-</sup>). Обоснованность такого выбора следует из анализа доступных литературных данных по константам ассоциации и подтверждена результатами специально поставленных экспериментов. В частности, вид билигарифмической зависимости, приведенной на рисунке 2, свидетельствует о том, что соль бромид

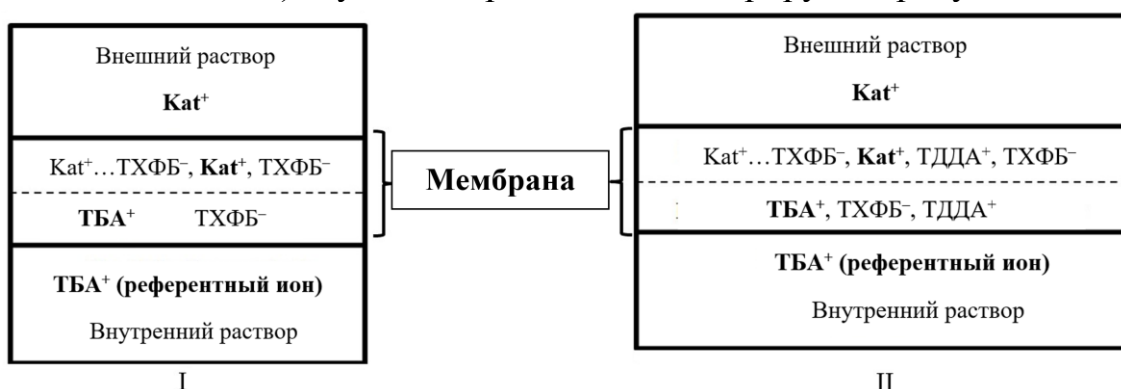


**Рисунок 2 – Зависимость логарифма концентрации ТБАВr в фазе мембраны (33,3% ПВХ + 66,7% о-НФОЭ) от логарифма произведения активностей ионов в водном растворе. Уравнение линейной зависимости:  $y=0,495x-1,273$**

тетрабутиламмония (ТБАВr) в мембране практически полностью диссоциирована.

Основная идея метода референтного иона заключается в том, что концентрация его свободных ионов в сегменте мембраны, контактирующем с водным раствором этого иона, всегда известна (равна общей концентрации ионообменника).

Концентрация же свободного исследуемого иона в сегменте мембраны, контактирующем с водным раствором этого иона, зависит не только от концентрации соли этого иона с ионообменником, но и от концентрации свободных ионов последнего, которой можно управлять, вводя в мембрану липофильную хорошо диссоциирующую добавку (тетрахлорфенилборат тетрадециламмония). Суть эксперимента иллюстрируется рисунком 3.



**Рисунок 3 – Схема эксперимента при определении констант ассоциации катионов с ионообменником**

Разность значений ЭДС, полученных для мембран в отсутствие и в присутствии липофильной ионной добавки (ЛИД), при строгом соблюдении всех прочих условий (идентичность водных растворов и электродов сравнения) позволяет оценить соотношение концентраций исследуемых свободных катионов во внешнем слое мембраны в присутствии и в отсутствие ЛИД:

$$r \equiv \frac{(\overline{C}_{\text{Kat}^+})_{(\text{II})}^{\text{outer}}}{(\overline{C}_{\text{Kat}^+})_{(\text{I})}^{\text{outer}}} = 10^{\frac{-F\Delta E}{2,303RT}} \frac{(\overline{C}_{\text{R}}^{\text{tot}})_{(\text{II})}}{(\overline{C}_{\text{R}}^{\text{tot}})_{(\text{I})}}. \quad (4)$$

Выражая константу ассоциации через концентрации ионных ассоциатов и свободных ионов с учетом условий материального баланса и электронейтральности для мембран (I) и (II), получаем квадратное уравнение относительно концентрации свободных ионов  $(\overline{C}_{\text{Kat}^+})_{(\text{I})}^{\text{outer}}$ :

$$k_{\text{ass}} \equiv \frac{(\overline{C}_{\text{R}}^{\text{tot}})_{(\text{I})} - (\overline{C}_{\text{Kat}^+})_{(\text{I})}^{\text{outer}}}{[(\overline{C}_{\text{Kat}^+})_{(\text{I})}^{\text{outer}}]^2} = \frac{(\overline{C}_{\text{R}}^{\text{tot}})_{(\text{II})} - C_{\text{ЛИД}} - r(\overline{C}_{\text{Kat}^+})_{(\text{I})}^{\text{outer}}}{r(\overline{C}_{\text{Kat}^+})_{(\text{I})}^{\text{outer}} [C_{\text{ЛИД}} + r(\overline{C}_{\text{Kat}^+})_{(\text{I})}^{\text{outer}}]}, \quad (5)$$

откуда рассчитываются искомые концентрации свободных ионов и константа ассоциации.

Метод был применен для определения констант ассоциации аниона тетрахлорфенилбората (ТХФБ<sup>-</sup>) с катионами Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, тетраэтиламмония (ТЭА<sup>+</sup>), тетраметиламмония (ТМА<sup>+</sup>), тетрафенилфосфония (ТФФ<sup>+</sup>); ионной пары Na<sup>+</sup>...тетрафенилборат (ТФБ<sup>-</sup>) и катионов третичных аминов (ионофоров) с неорганическими анионами – Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Значения констант приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Значения констант ассоциации ионных пар Kat<sup>+</sup>...An<sup>-</sup>

Kat <sup>+</sup>	An <sup>-</sup>	lgk <sub>ass</sub> , M <sup>-1</sup>	Kat <sup>+</sup>	An <sup>-</sup>	lgk <sub>ass</sub> , M <sup>-1</sup>
Na <sup>+</sup>	ТХФБ <sup>-</sup>	3,40±0,04	H <sup>+</sup> -II	Br <sup>-</sup>	6,0±0,2
K <sup>+</sup>	ТХФБ <sup>-</sup>	3,46±0,05	H <sup>+</sup> -II	Cl <sup>-</sup>	6,3±0,2
Rb <sup>+</sup>	ТХФБ <sup>-</sup>	3,51±0,06	H <sup>+</sup> -C-1	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,7±0,3
Cs <sup>+</sup>	ТХФБ <sup>-</sup>	3,59±0,05	H <sup>+</sup> -C-1	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,8±0,1
ТМА <sup>+</sup>	ТХФБ <sup>-</sup>	1,54±0,11	H <sup>+</sup> -C-1	Br <sup>-</sup>	4,9±0,2
ТЭА <sup>+</sup>	ТХФБ <sup>-</sup>	<1,5	H <sup>+</sup> -C-1	Cl <sup>-</sup>	5,1±0,1
ТБА <sup>+</sup>	ТХФБ <sup>-</sup>	<1,5	H <sup>+</sup> -I	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,7±0,2
ТФФ <sup>+</sup>	ТХФБ <sup>-</sup>	2,04±0,04	H <sup>+</sup> -I	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,8±0,2
Na <sup>+</sup>	ТФБ <sup>-</sup>	4,04±0,09	H <sup>+</sup> -I	Br <sup>-</sup>	5,0±0,3
H <sup>+</sup> -II	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3,7±0,1	H <sup>+</sup> -I	Cl <sup>-</sup>	5,3±0,2
H <sup>+</sup> -II	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,0±0,2			

Из данных, приведенных в таблице 3, следует, что константы ионной ассоциации ТХФБ<sup>-</sup> с катионами щелочных металлов незначительно отличаются друг от друга и значительно превышают константы ассоциации с органическими катионами, что качественно согласуется с известными литературными данными. Обращает на себя внимание сильная зависимость констант ассоциации как от природы функциональных групп ионофора, так и неорганического аниона. В частности, ионофор H<sup>+</sup>-II проявляет заметно бóльшую склонность к образованию ионных ассоциатов по сравнению с ионофорами H<sup>+</sup>-C-1 и H<sup>+</sup>-I, что может быть объяснено более высокой стерической доступностью атома азота пиридинового кольца, а также большей плотностью положительного заряда на связанном с азотом атоме водорода в пиридиновом катионе (+0,353 и +0,212 для H<sup>+</sup>-II и H<sup>+</sup>-C-1 соответственно). Квантово-химические расчеты свидетельствуют также о возможности дополнительного взаимодействия между неорганическим анионом и ближайшими к азоту атомами водорода пиридинового кольца, несущими существенный положительный заряд (+0,107) по механизму образования водородных связей с образованием циклической структуры. Константы ассоциации протонированных ионофоров с анионами закономерно уменьшаются с увеличением размера аниона.

**Определение коэффициентов распределения индивидуальных ионов** основано на результатах комплексного исследования, включающего экспериментальное изучение распределения ряда солей между водным раствором и мембраной, измерение несмещенных коэффициентов селективности и оценку констант ионной ассоциации в мембране. Использовалось предположение о равенстве коэффициентов распределения реперных ионов ТФФ<sup>+</sup> и ТФБ<sup>-</sup>.

В связи с очень высокой гидрофобностью и низкой растворимостью в воде соли ТФФТФБ прямое экспериментальное определение ее константы коэкстракции затруднительно. Однако имеется простая возможность надежной количественной оценки этой величины из константы коэкстракции произвольной соли  $KatAn$ , которая может быть определена с достаточной точностью, и констант ионного обмена катиона  $Kat^+$  на  $TFF^+$  и аниона  $An^-$  на  $TFB^-$ :

$$\lg K_{TFFТФБ} = \lg K_{KatAn} + \lg K_{Kat^+, TFF^+}^{Exch} + \lg K_{An^-, TFB^-}^{Exch} . \quad (6)$$

Далее коэффициенты распределения любого катиона и аниона могут быть рассчитаны по уравнениям:

$$\lg k_{Kat^+} = \lg k_{TFF^+} - \lg K_{Kat^+, TFF^+}^{Exch} , \quad (7)$$

$$\lg k_{An^-} = \lg k_{TFB^-} - \lg K_{An^-, TFB^-}^{Exch} . \quad (8)$$

Наиболее достоверным представлялся расчет коэффициентов распределения  $TFF^+$  и  $TFB^-$  исходя из константы коэкстракции  $TBAVr$ , так как процесс экстракции в этом случае не осложняется ассоциацией ионов в мембране. Константы обмена катионов, соответствующие отношениям коэффициентов распределения индивидуальных ионов, могут быть рассчитаны из несмещенных коэффициентов селективности относительно иона  $TBA^+$  для катионообменных мембран на основе КТХФБ по уравнению (9), где значение  $\overline{C}_{Kat^+}$  находится исходя из определенных значений констант ассоциации.

$$K_{TBA^+, Kat^+}^{Pot} = \frac{k_{Kat^+}}{k_{TBA^+}} \cdot \frac{\overline{C}_R^{tot}}{\overline{C}_{Kat^+}} . \quad (9)$$

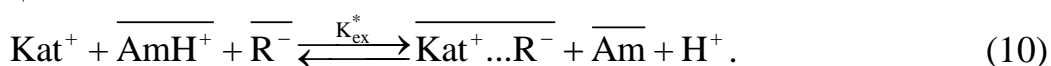
Для анионов константы обмена совпадают с коэффициентами селективности анионообменных мембран на основе высших ЧАС, поскольку образование ионных ассоциатов можно пренебречь. Полученные значения коэффициентов распределения индивидуальных ионов приведены в таблице 4. Таблица 4 – Коэффициенты распределения индивидуальных ионов между водой и о-НФОЭ пластифицированной ПВХ мембраной: сопоставление экспериментальных (вода – ПВХ / о-НФОЭ) и литературных (вода – о-НФОЭ) данных

Ион	$\lg k_i$		Ион	$\lg k_i$	
	Эксперимент (ПВХ / о-НФОЭ)	Литер. (о-НФОЭ)		Эксперимент (ПВХ-о-НФОЭ)	Литер. (о-НФОЭ)
$Li^+$	<b>-8,62</b>		$TFF^+$	<b>5,37</b>	5,40 ( $TFA^+$ )
$H^+$	<b>-8,12</b>		$TFB^-$	<b>5,37</b>	5,40
$Na^+$	<b>-7,82</b>		$Pic^-$	<b>0,03</b>	-0,30
$K^+$	<b>-6,12</b>	-5,81	$ClO_4^-$	<b>-2,28</b>	-2,99
$Rb^+$	<b>-5,57</b>		$SCN^-$	<b>-3,43</b>	-4,44
$Cs^+$	<b>-5,00</b>	-4,32	$I^-$	<b>-4,05</b>	-4,74
$TMA^+$	<b>-2,13</b>	-2,39	$NO_3^-$	<b>-5,52</b>	-6,36
$TЭА^+$	<b>-0,10</b>	-0,44	$Br^-$	<b>-6,46</b>	-7,31
$TBA^+$	<b>3,91</b>		$Cl^-$	<b>-7,92</b>	-8,78

Из приведенных данных видно, что коэффициенты распределения реперных гидрофобных ионов практически совпадают. Для катионов металлов значения коэффициентов распределения между водой и мембраной несколько ниже, а для минеральных анионов несколько выше, чем между водой и чистым о-НФОЭ, что согласуется со снижением электронодонорных и усилением электроноакцепторных свойств композиции ПВХ / о-НФОЭ по сравнению с чистым о-НФОЭ и свидетельствует о достоверности полученных результатов.

**В пятой главе** даны варианты теоретического описания отклика  $H^+$ -СЭ, основанные на знании констант ионной ассоциации, и разработан состав мембраны для определения рН в сильноокислых средах. Поскольку компоненты мембраны (протонированная форма амина и анион ТХФБ<sup>-</sup>) ассоциируют друг с другом гораздо хуже, чем с экстрагируемыми ионами фонового электролита, это позволяет получить сравнительно простые выражения для рН<sub>НПО</sub> и рН<sub>ВПО</sub> в рамках модели избирательной ассоциации, учитывающей образование ионных ассоциатов только с экстрагируемыми ионами.

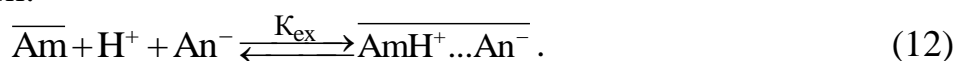
Отклонение отклика электрода от нернстовской зависимости в области высоких и низких значений рН связано с изменением соотношения протонированной и молекулярной форм амина вследствие процессов экстракции. В щелочной области:



Значение рН<sub>НПО</sub> в таком случае описывается уравнением:

$$pH_{НПО} = p\overline{K}_a + \lg \frac{C_{Am}^{tot} - C_R^{tot}}{K_{H,Kat}^{Exch} a_{Kat^+} \sqrt{(k_{ass})_{Kat^+ \dots R^-} C_R^{tot}}}. \quad (11)$$

В кислой области:



В этом случае получается следующее выражение для рН<sub>ВПО</sub>:

$$pH_{ВПО} = p\overline{K}_a + \lg \left( a_{An^-} K_{HAn} (k_{ass})_{AmH^+ \dots An^-} \right), \quad (13)$$

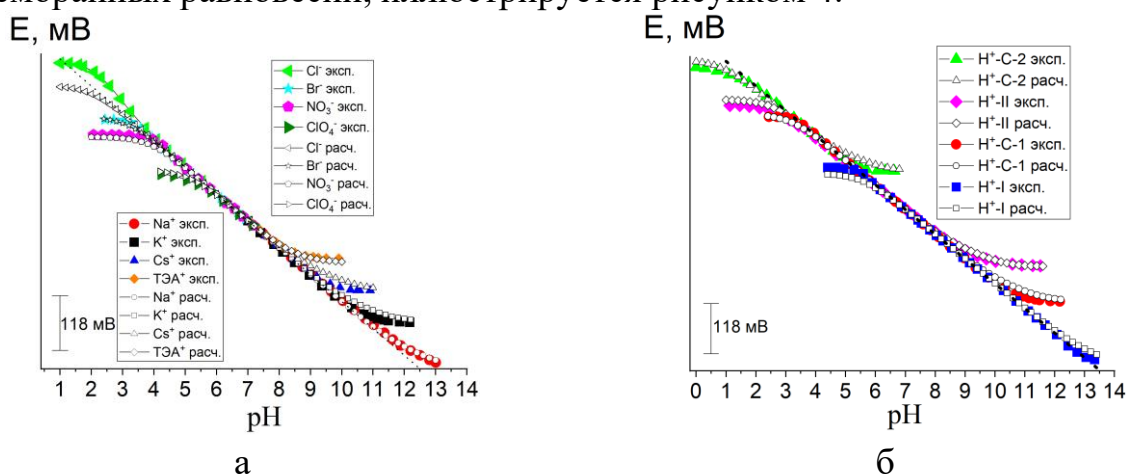
где  $K_{HAn} = k_{H^+} k_{An^-}$

Из уравнения (13) следует, что при выборе ионофора необходимо, помимо основности, учитывать его склонность к ионной ассоциации с минеральными анионами – фактор, до сих пор не принимавшийся во внимание при выборе структур ионофоров. При этом, благодаря знанию коэффициентов распределения индивидуальных ионов и констант ионной ассоциации рассмотренная теоретическая модель обладает реальной прогностической способностью.

Разработана также обобщенная теория функционирования  $H^+$ -СЭ на основе ионофоров аминного характера в рамках подхода МЧП, не связанная с допущениями сильной ионной ассоциации одних ионов и пренебрежимо малой – других. В мембране, контактирующей с кислым раствором, должны

присутствовать следующие частицы:  $\overline{\text{AmH}^+}$ ,  $\overline{\text{Am}}$ ,  $\overline{\text{H}^+}$ ,  $\overline{\text{AmH}^+ \dots \text{R}^-}$ ,  $\overline{\text{R}^-}$ ,  $\overline{\text{AmH}^+ \dots \text{An}^-}$ ,  $\overline{\text{An}^-}$ , а в мембране, контактирующей с раствором щелочи –  $\overline{\text{AmH}^+}$ ,  $\overline{\text{Am}}$ ,  $\overline{\text{H}^+}$ ,  $\overline{\text{AmH}^+ \dots \text{R}^-}$ ,  $\overline{\text{R}^-}$ ,  $\overline{\text{Kat}^+}$ ,  $\overline{\text{Kat}^+ \dots \text{R}^-}$ . В обоих случаях из условий материального баланса по ионофору, ионообменнику, условия электронейтральности в мембране и выражений для констант межфазных и внутримембранных равновесий можно получить систему из 7 независимых уравнений, решение которой позволяет вычислить значение  $\overline{C_{\text{H}^+}}$  во внешнем слое мембраны при известных значениях активностей ионов водорода, ионов фонового электролита в растворе и концентраций ионофора и ионообменника в мембране и далее рассчитать значение межфазного потенциала по уравнению Нернста. Достоинством обобщенной теории является способность рассчитать вид зависимости  $E - \text{pH}$  во всем диапазоне, включая область нелинейного отклика, относительным недостатком – невозможность получения простых выражений, описывающих эту зависимость в явном виде.

Эффективность теоретического описания отклика  $\text{H}^+\text{-СЭ}$  в рамках обобщенной теории, основанного на использовании констант межфазных и внутримембранных равновесий, иллюстрируется рисунком 4.



**Рисунок 4 – Влияние природы (а) электролитного фона на электродную функцию  $\text{H}^+\text{-СЭ}$  на основе  $\text{H}^+\text{-C-1}$  ионофора и (б) природы ионофора на электродную функцию  $\text{H}^+\text{-СЭ}$  ( $C_{\text{Am}}^{\text{tot}} : C_{\text{R}}^{\text{tot}} = 3:1$ ,  $C_{\text{Am}}^{\text{tot}} = 5\%_{\text{масс}}$ ) в растворах, содержащих 0,1 М фонового катиона  $\text{K}^+$  в щелочной области и 0,1 М фонового аниона  $\text{Br}^-$  в кислой (1 М  $\text{ClO}_4^-$  для  $\text{H}^+\text{-C-2}$  ионофора): сопоставление экспериментальных и расчетных данных. Кривые искусственно совмещены при  $\text{pH}=7,0$ , пунктирная линия – теоретическая нернстовская зависимость,  $\text{pK}_a$  рассчитывали, используя значения  $\text{pH}_{\text{нпо}}$  на фоне 0,1 М  $\text{KCl}$**

Из рисунка 4а видно, что влияние ионов фонового электролита на отклик  $\text{H}^+\text{-СЭ}$  во всем диапазоне  $\text{pH}$ , за исключением области гипер-нернстовского наклона, почти идеально описывается в рамках обобщенной теории. Из рисунка 4б следует, что влияние природы функциональных групп ионофора, обусловленное варьированием  $\text{pK}_a$  и констант ассоциации, также хорошо описывается в рамках разработанной теории.

Если одна из констант равновесий, например, значение  $\overline{pK_a}$  амина в мембране, неизвестна, она может быть определена из зависимости  $E - pH$  путем подбора значения  $\overline{pK_a}$ , обеспечивающего наилучшее соответствие экспериментального и расчетного значений пределов обнаружения. Из данных, приведенных в таблице 5, видно, что значения  $\overline{pK_a}$  аминов, рассчитанные по уравнениям (11) и (13) из  $pH_{НПО}$ ,  $pH_{ВПО}$ , экспериментально определенных в различных условиях (природа электролитного фона) и найденных в рамках обобщенной теории, хорошо согласуются друг с другом. Это свидетельствует о достоверности значений используемых параметров и правомерности рассматриваемых подходов. Интересно, что значения  $\overline{pK_a}$ , экспериментально полученные для 4-х ионофоров различного строения, очень хорошо коррелируют с результатами квантово-химических расчетов ( $r^2=0,9997$ ), что открывает возможность полного априорного расчета отклика  $H^+$ -СЭ с использованием фундаментальных термодинамических параметров.

Таблица 5 – Значения  $\overline{pK_a}$  аминов в мембране, оцененные в рамках модели полной диссоциации, модели избирательной ассоциации и МЧП методом фитинга

Ионофор	$\overline{pK_a}$ , способ расчета			
	Модель полной дисс. ТЭА <sup>+</sup>	Модель избир. асс. К <sup>+</sup>	Модель избир. асс., все ионы	МЧП, все ионы
H <sup>+</sup> -I	16,50	16,55	16,3±0.3	16,2±0.3
H <sup>+</sup> -C-1	13,87	13,84	13,8±0.2	13,8±0.2
H <sup>+</sup> -II	-	12,27	12,4±0.3	12,2±0.3
H <sup>+</sup> -C-2*	8,57	8,44	8,7±0.3	8,5±0.3

\*Значения констант ассоциации неорганических анионов с протонированным ионофором H<sup>+</sup>-C-2 принимались равными соответствующим константам ассоциации с ионофором H<sup>+</sup>-C-1.

Полученные результаты позволяют предложить подходы к выбору компонентов мембран электродов для решения конкретных прикладных задач. Например, для обеспечения работоспособности электрода в сильноокислой области требуется, чтобы снижение  $\overline{pK_a}$  ионофора не приводило к значительному росту констант ассоциации с анионами. Для этого необходимо, чтобы положительный заряд протонированной формы ионофора не был преимущественно сосредоточен на одном или нескольких атомах водорода, так чтобы эффект образования водородных связей был минимизирован. Из изученных соединений этим требованиям в наибольшей мере удовлетворяет H<sup>+</sup>-C-2 ионофор. На рисунке 5 приведены значения ЭДС в растворах соляной кислоты,

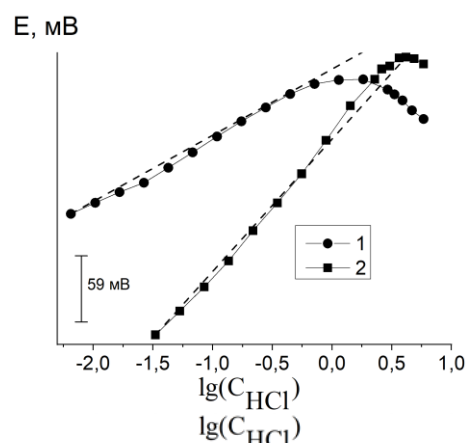


Рисунок 5 – Значения ЭДС для ячеек с переносом -1 и без переноса - 2 Пунктиром указана теоретическая нернстовская (1) и двойная нернстовская (2) зависимости



полученные с использованием  $H^+$ -СЭ с мембраной, содержащей композицию  $H^+$ -С-2 с устойчивым в кислых средах ионообменником тетракис(3,5-бис(трифторметил)фенил)боратом (ТФФБ). При проведении измерений с использованием обычного хлоридсеребряного электрода сравнения, заполненного 3,5 М раствором KCl (цепь с переносом) возникает проблема диффузионного потенциала, который не полностью элиминируется. При этом снижение измеряемых значений ЭДС может достигать десятков милливольт, что приводит к более раннему нарушению электродной функции. При использовании гальванической цепи без переноса с двумя индикаторными электродами: исследуемым  $H^+$ -СЭ и серебряной проволокой, покрытой электроосажденным хлоридом серебра, влияние диффузионного потенциала на экспериментально измеряемые значения ЭДС исключается и, кроме того, повышается чувствительность измерений (наклон составляет  $\approx 127$  мВ/дек). При этом верхний предел обнаружения смещается в область более концентрированных растворов (от 2М HCl при использовании электрода сравнения с соевым мостом до 4М HCl при использовании электрода Ag/AgCl, контактирующего напрямую с исследуемым раствором), что соответствует значениям  $pH \approx -0,6$  и  $\approx -1,5$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты

1. Впервые разработана обобщенная теория функционирования  $H^+$ -СЭ на основе ионофоров аминного характера в рамках подхода многочастичного приближения, учитывающего присутствие в мембране всех возможных видов частиц в условиях частичной ионной ассоциации, которая позволяет осуществлять надежное априорное прогнозирование электродной функции во всем диапазоне  $pH$ , включая область нелинейного отклика, исходя из фундаментальных термодинамических характеристик – коэффициентов распределения индивидуальных ионов, констант ионной ассоциации и значений  $pK_a$  аминов, что подтверждено сопоставлением теоретических расчетов с данными эксперимента [б–А].

2. Разработаны теоретические модели отклика  $H^+$ -СЭ на основе ионофоров аминного характера в кислой и щелочной областях в предположении избирательной ионной ассоциации, основанные на экспериментально установленных фактах гораздо более сильной ионной ассоциации ионогенных компонентов мембраны с экстрагируемыми ионами фонового электролита, чем друг с другом. Получены уравнения, в явном виде описывающие значения верхнего и нижнего пределов обнаружения ( $pH_{ВПО}$  и  $pH_{НПО}$ ) таких электродов как функцию концентраций компонентов мембраны и их соотношения, констант ионной ассоциации, концентрации фонового электролита, коэффициентов распределения индивидуальных ионов между водой и мембраной и значений  $pK_a$  амина в мембране. Показано, что значение  $pK_a$  амина в мембране – одного

из ключевых параметров, обуславливающих область функционирования таких электродов – может быть напрямую рассчитано из экспериментально определенных значений  $pH_{ВПО}$  или  $pH_{НПО}$ . Значения  $pK_a$ , определенные из  $pH_{ВПО}$  и  $pH_{НПО}$ , хорошо согласуются друг с другом, что свидетельствует как о правомерности используемых подходов, так и о достоверности используемых термодинамических параметров. При этом значения  $pK_a$ , полученные для 4-х ионофоров различного строения, хорошо коррелируют с результатами квантово-химических расчетов ( $r^2=0,9997$ ) [2–А, 6–А, 9–А].

3. Теоретически обоснован и экспериментально апробирован метод референтного иона для определения констант ионной ассоциации в ионообменных ПВХ мембранах, пластифицированных орто-нитрофенилоктиловым эфиром (о-НФОЭ), технически более простой по сравнению с известным методом сэндвичевых мембран, основанный на экспериментально установленных фактах пренебрежимо малой ионной ассоциации катионов ЧАС с однозарядными анионами, а также производных тетрафенилбората (ТФБ<sup>-</sup>) с катионами третичных аминов. Впервые создана база данных по константам ионной ассоциации одного из наиболее распространенных катионообменников – тетраакис-(4-хлорфенил)бората (ТХФБ<sup>-</sup>) с рядом практически значимых катионов, а также констант ассоциации протонированных форм Н<sup>+</sup>-ионофоров аминного характера с некоторыми минеральными анионами в пластифицированных о-НФОЭ ПВХ мембранах. Показано, что компоненты мембран Н<sup>+</sup>-СЭ образуют гораздо более прочные ионные ассоциаты с ионами фонового электролита, чем друг с другом, что необходимо учитывать при теоретическом описании отклика Н<sup>+</sup>-СЭ [1–А, 4–А, 6–А, 7–А, 9–А].

4. Впервые разработан комплексный подход к оценке коэффициентов распределения индивидуальных ионов между водой и мембраной, основанный на изучении экстракционных равновесий, определении несмещенных значений коэффициентов селективности и учете констант ионной ассоциации в мембране. Значения коэффициентов распределения реперных ионов – ТФБ<sup>-</sup> и тетрафенилфосфония (ТФФ<sup>+</sup>), рассчитанные из принципиально различных экспериментальных данных, хорошо согласуются друг с другом, что свидетельствует об их достоверности. Установлено, что для высокогидрофильных катионов и анионов значения коэффициентов распределения между водой и пластифицированной о-НФОЭ ПВХ мембраной существенно отличаются от определенных в системе вода – о-НФОЭ. Впервые построена шкала коэффициентов распределения индивидуальных ионов между водой и одной из наиболее востребованных мембранных композиций (33,3% ПВХ, 66,7% о-НФОЭ), включающая данные для 18 практически значимых катионов и анионов, которая может быть легко расширена с использованием разработанного подхода [3–А, 4–А].

5. Впервые экспериментально установлено и теоретически обосновано влияние природы ионофора на ширину рабочего рН-диапазона  $H^+$ -СЭ. Показано, что ширина рабочего рН-диапазона зависит, при прочих равных условиях, от способности протонированной формы ионофора к образованию ионных ассоциатов с анионами фонового электролита, которая в свою очередь обусловлена стерической доступностью катионного центра и величиной положительного заряда на атоме водорода протонированной аминогруппы, а также на атомах водорода ближайшего окружения, способных к взаимодействию с анионом по механизму образования водородных связей, что согласуется с результатами квантово-химических расчетов. Разработан  $H^+$ -СЭ на основе трис-(3,4,5-додецилокси)бензилфенилэтиламина, сохраняющий работоспособность в сильноокислых растворах (вплоть до 4 М HCl) и при этом имеющий более широкий рН-диапазон функционирования, по сравнению с  $H^+$ -СЭ на основе коммерчески доступного 4-нонадецилпиридина [5–А, 8–А].

### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

Полученные результаты могут представлять интерес для учреждений и организаций, занимающихся разработкой и использованием ИСЭ с пластифицированными ПВХ мембранами (Белорусский государственный университет, НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Московский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный университет). Определенные в ходе настоящего исследования фундаментальные характеристики (константы ионной ассоциации в мембране и коэффициенты распределения индивидуальных ионов между раствором и мембраной) могут быть использованы для прогнозирования отклика катион- и анион-СЭ в растворах различного состава. Не менее важное значение имеет разработанная методология определения этих характеристик. Кроме того, знание указанных выше характеристик необходимо для разработки различных устройств, в частности, твердоконтактных электродов сравнения на основе ионных жидкостей, а также мембранных оптических сенсоров (оптодов), успешная работа которых предполагает возможность управления межфазным потенциалом за счет рационального выбора компонентов мембраны или фонового электролита, с учетом их липофильности. Обнаруженная связь между шириной рабочего диапазона рН и величиной заряда на атомах водорода протонированной формы ионофора представляет интерес для обоснования перспективных структур ионофоров. Отдельный интерес представляет обнаруженная корреляция между экспериментально определенными и рассчитанными методами квантовой химии значениями  $pK_a$  ионофоров. Разработанный  $H^+$ -СЭ, сохраняющий работоспособность в сильноокислых средах, представляет интерес для изучения процессов травления в кислых фторид-содержащих растворах, при проведении процессов электроосаждения металлов в серноокислых растворах и др.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

*Статьи в рецензируемых научных изданиях, соответствующих пункту 19  
Положения о присуждении ученых степеней и присвоения ученых званий*

1–А. Description of the effects of non-ion-exchange extraction and intra-membrane interactions on the ion-selective electrodes response within the interface equilibria-triggered model / V. V. Egorov, A. D. Novakovskii, F. A. Salih, A. V. Semenov, Ya. B. Akayeu // *Electroanalysis*. – 2020. – Vol. 32, Iss.4. – P. 674–682. DOI: 10.1002/elan.201900647.

2–А. Егоров В. В., Семенов А. В., Окаев Е. Б. Н<sup>+</sup>-селективные электроды на основе ионофоров аминного характера: теория функционирования и априорная оценка пределов обнаружения // *Свиридовские чтения: сб. ст.* – Минск. – 2021. – Вып. 17. – С. 98–118.

3–А. Siamionau A. V., Egorov V. V. Determination of single-ion partition coefficients between water and plasticized PVC membrane using equilibrium-based techniques // *Membranes*. – 2022. – Vol. 12, Iss. 10. – P. 1019–1036. DOI: 10.3390/membranes12101019.

4–А. Siamionau A. V., Ragoyja E. G., Egorov V. V. A feasible, fast and reliable method for estimating ion-site association constants in plasticized PVC ion-selective electrode membranes // *Anal. Chim. Acta*. – 2023. – Vol. 1239. – P. 340556. DOI: 10.1016/j.aca.2022.340556.

5–А. Семёнов А. В., Егоров В. В. Н<sup>+</sup>-селективный электрод для определения значений рН ниже нуля // *Журнал БГУ. Химия*. – 2023. – Т.1. – С. 37–49. DOI: 10.33581/2520-257X-2023-1-37-49.

6–А. Egorov V. V.; Siamionau A. V.; Ragoyja E. G. Н<sup>+</sup>-selective electrodes based on amine-type ionophores: generalized theory and a priori quantification of lower and upper detection limits // *ACS Sensors*. – 2023. – Vol. 8, Iss. 5. – P. 2087–2095. DOI: 10.1021/acssensors.3c00417.

### *Материалы конференций*

7–А. Н<sup>+</sup>-селективные электроды на основе НП аминного характера для определения рН в сильноокислых средах / А. В. Семёнов, Е. Б. Окаев, А. Д. Новаковский, Е. М. Рахманько, В. В. Егоров // *Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции, медицинской лабораторной диагностике и преподавании : сборник научных статей Пятой респуб. науч. конф. «Аналитика РБ–2017»*, 19–20 мая 2017 г.; Белорус. гос. ун-т ; редкол.: Е. М. Рахманько [и др.]. – Минск: Колорград, 2017. – С. 74–80.

*Тезисы докладов*

8–А. Siamionau A., Akayeu Ya., Egorov V. Estimation method of H<sup>+</sup>-selective membrane electrode detection limit in highly acidic solutions // Analytical chemistry–methods and instrumentation: book of abstracts, Uzhhorod, May 15–17, 2019. – Uzhhorod, 2019. – P. 23.

9–А. Окаев Е. Б, Семенов А. В., Егоров В. В. Априорная оценка пределов функционирования Н<sup>+</sup>-селективных электродов на основе НП аминного характера // ЭМА – 2020: тезисы докладов X Юбил. Всеросс. конф. по электрохимическим методам анализа, Казань, 16–20 ноября 2020 г. – Казань, 2020. – С. 46–47.

## РЕЗЮМЕ

Семёнов Андрей Владиславович

### Ионоселективные электроды для определения рН на основе нейтральных переносчиков аминного характера

**Ключевые слова:** *H<sup>+</sup>-селективные электроды, коэффициенты распределения ионов, ионная ассоциация, математическое моделирование*

**Объекты исследования:** ИСЭ с пластифицированными о-НФОЭ ПВХ мембранами, содержащими в качестве электроактивных веществ НП аминного характера, а также жидкие катионо- и анионообменники.

**Предмет исследования:** методы экспериментального определения констант ионной ассоциации в мембранах ИСЭ, а также коэффициентов распределения индивидуальных ионов между раствором и мембраной из экстракционных и потенциометрических данных и подходы к количественному описанию отклика H<sup>+</sup>-СЭ на основе НП аминного характера.

**Цель работы:** разработка теории функционирования H<sup>+</sup>-СЭ на основе НП аминного характера, основанной на знании констант ионной ассоциации в мембране, обладающей реальной прогностической способностью, и обоснование на основе полученных результатов стратегии поиска структур ионофоров с требуемыми свойствами.

**Методы исследования:** потенциометрия, математическое моделирование.

**Полученные результаты:** разработаны метод референтного иона для определения констант ионной ассоциации в мембранах ИСЭ, метод оценки коэффициентов распределения отдельных ионов между водой и мембраной из совокупности экстракционных и потенциометрических данных, обобщенная теория функционирования H<sup>+</sup>-СЭ; установлена связь между шириной рабочего рН-диапазона функционирования H<sup>+</sup>-СЭ и особенностями распределения заряда в протонированном ионофоре; разработан электрод для определения рН в сильноокислых средах.

**Рекомендации по использованию:** разработка ИСЭ и других устройств (оптоды, электроды сравнения на основе ионных жидкостей), отклик которых определяется константами межфазных и внутримембранных равновесий; контроль рН в кислых фторид-содержащих растворах.

**Область применения:** теория и практика потенциометрии, разработка ИСЭ.

## РЭЗІЮМЭ

Сямёнаў Андрэй Уладзіслававіч

### Іёна-селектыўныя электроды для вызначэння рН на аснове нейтральных пераносчыкаў аміннага характару

**Ключавыя словы:**  $H^+$ -селектыўныя электроды, каэфіцыенты размеркавання іёнаў, іённая асацыяцыя, матэматычнае мадэляванне

**Аб'екты даследвання:** іёна-селектыўныя электроды з пластыфікаванымі о-НФОЭ ПВХ мембранамі, што змяшчаюць у якасці электраактыўных рэчываў НП аміннага характару, а таксама вадкія катыёна- і аніёнапаменнікі.

**Прадмет даследавання:** метады эксперыментальнага вызначэння канстантаў іённай асацыяцыі ў мембранах ІСЭ, а таксама каэфіцыентаў размеркавання індывідуальных іёнаў паміж раствораў і мембранай з экстракцыйных і патэнцыяметрычных дадзеных і падыходы да колькаснага апісання водгукі  $H^+$ -СЭ на аснове НП аміннага характару.

**Мэта працы:** распрацоўка тэорыі функцыявання  $H^+$ -СЭ на аснове НП аміннага характару, заснаванай на падставе канстантаў іённай асацыяцыі ў мембране, якая валодае рэальнай прагнастычнай здольнасцю і абгрунтаванне на аснове атрыманых вынікаў, стратэгіі пошуку структур іянафораў з патрабаванымі ўласцівасцямі.

**Метады даследвання:** патэнцыяметрыя, матэматычнае мадэляванне.

**Атрыманыя вынікі.** распрацаваны метады рэферэнтнага іёна для вызначэння канстантаў іённай асацыяцыі ў мембранах ІСЭ, метады ацэнкі каэфіцыентаў размеркавання асобных іёнаў паміж вадой і мембранай з сукупнасці экстракцыйных і патэнцыяметрычных дадзеных, абагульненая тэорыя функцыявання  $H^+$ -СЭ; усталявана сувязь паміж шырынёй працоўнага рН-дыяпазону функцыявання  $H^+$ -СЭ і асаблівасцямі размеркавання зарада ў пратанаваным іянафоры; распрацаваны электрод для вызначэння рН у моцнакіслых асяроддзях.

**Рэкамендацыі па выкарыстанні:** распрацоўка ІСЭ і іншых прылад (аптоды, электроды параўнання на аснове іённых вадкасцяў), водгук якіх вызначаецца канстантамі міжфазавых і ўнутрымембранных раўнаваг; кантроль рН у кіслых растворах фтарыдаў.

**Вобласць ужывання:** тэорыя і практыка патэнцыяметрыі, распрацоўка ІСЭ.

## SUMMARY

**Siamionau Andrei Vladislavovich**

### **Ion-selective electrodes based on amine-type neutral carriers for pH determination**

**Key words:** *H<sup>+</sup>-selective electrodes, partition coefficients of ions, ionic association, mathematical modelling*

**Subjects of the research:** ISE (ion-selective electrode) with o-NPOE plasticized PVC membranes, containing amine-type neutral carriers as well as liquid cation and anion exchangers as electroactive substances.

**Objects of the research:** the experimental methods to determine ion association constant in ISE membranes, as well as solution-membrane partition coefficients of ions from extraction and potentiometric data, and approaches to quantitative description of the response of H<sup>+</sup>-SE based on amine-type neutral carriers.

**The purposes of the research:** the development of the theory that describes the functioning of H<sup>+</sup>-SE based on amine-type neutral carriers, and is based on the knowledge of ion association constants in the membrane, has a real predictive ability, and substantiation, based on the obtained results, of a strategy to propose ionophore structures with the required properties.

**Research methods:** potentiometry, mathematical modelling.

**Obtained results:** a reference ion method for determining ion association constants in ISE membranes, a method for estimating the partition coefficients of individual ions between water and a membrane from a combination of extraction and potentiometric data, a generalized theory of H<sup>+</sup>-SE functioning were developed; a relationship had been established between the working pH range of the functioning of H<sup>+</sup>-SE and the peculiarities of the charge distribution in the protonated ionophore; an electrode for pH measurements in strongly acidic media has been developed.

**Recommendations for use:** development of ISEs and other devices (optodes, reference electrodes based on ionic liquids), which response is determined by the constants of interfacial and intramembrane equilibria; pH monitoring in acidic fluoride-containing solutions.

**Application field:** theory and practice of potentiometry, ISE development.

