

5. Герт Е.В., Шишонок М.В., Зубец О.В. и др. // Высокомоле. соед. 1995. Сер. А. Т. 37. С. 1130.
6. Gert E. V. // Cellulose. 1996. Vol. 3. P. 217.
7. Герт Е.В. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 1. С. 78.
8. Gert E.V., Socarras Morales A., Zubets O.V., Kaputskii F.N. // Cellulose. 2000. Vol. 7. P. 57.
9. Ермоленко И. Н. Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз. Мн., 1959.
10. Rutkowski J., Perlińska-Sipa // Cellul. Chem. Technol. 1994. Vol. 28. P. 35.
11. Иоелович М.Я., Веверис Г.П. // Химия древесины. 1987. № 5. С. 72.

Поступила в редакцию 12.03.2002.

Евгений Владимирович Герт – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физической химии и модификации целлюлозы НИИФХП БГУ.

Олег Владимирович Зубец – научный сотрудник лаборатории физической химии и модификации целлюлозы НИИФХП БГУ.

Маргарита Валентиновна Шишонок – кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений.

Вадим Иванович Торгашов – научный сотрудник лаборатории физической химии и модификации целлюлозы НИИФХП БГУ.

Федор Николаевич Капуцкий – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом физико-химии полисахаридов НИИФХП БГУ.

УДК 541.135.5:547.979.733

А.А. РАТЬКО, В.В. ЕГОРОВ, Е.М. РАХМАНЬКО, И.А. ПРОНИНА

БЕНЗОАТ-СЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВОГО КОМПЛЕКСА ОЛОВА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ

The possibility of use of an electrode based on Sn^{4+} tetraphenylporphyrin complex with lipophilic anionic additive – potassium tetrakis (*p*-chlorophenyl) borate, demonstrating high selectivity to the benzoate-ions, for the determination of the mentioned ions in different objects was investigated. The methods of direct potentiometric determination of benzoate ions in non-alcoholic drinks and in the components of diagnostic sets, characterized by high precision and expression, were worked out.

Одной из важнейших групп химических сенсоров являются ионоселективные электроды с пластифицированными полимерными мембранами, содержащими переносчики ионов (ионофоры). Благодаря целому ряду очевидных достоинств электроды такого типа находят широкое применение для анализа жидких (преимущественно водных) сред [1–4]. Логарифмическая зависимость аналитического сигнала от активности определяемого иона обеспечивает широкий (обычно в пределах 5–6 десятичных порядков) концентрационный рабочий диапазон ИСЭ. Малое время отклика (как правило, от единиц до десятков секунд) в сочетании с возможностью проведения безреагентного неразрушающего анализа обеспечивает привлекательность использования таких сенсоров для контроля как технологических, так и физиологических, в том числе «*in vivo*» (с использованием микроэлектродов), процессов [5]. К безусловным достоинствам ИСЭ следует также отнести малый объем анализируемой пробы (от нескольких миллилитров в условиях рутинного анализа до 10–20 микролитров в проточно-инжекционном варианте), высокую производительность (от десятков до сотен анализов в час) [6], простоту и низкую стоимость приборного оформления.

Основным условием, определяющим возможность использования электродов в анализе различных объектов, является их селективность к целевому компоненту.

Установлено, что эффективным путем управления анионной селективностью является введение в мембрану гидрофобных металлокомплексов (металлопорфиринов, металлофталоцианинов и др.), в которых центральный атом металла содержит ненасыщенные координационные вакансии и способен к избирательному комплексообразованию с различными анионами [7–12].

В частности, нами было обнаружено, что введение в состав мембраны тетрафенилпорфиринового комплекса олова обеспечивает повышение селективности к бензоат-иону на пять порядков по сравнению с традиционно используемыми мембранами на основе высших четвертичных аммониевых солей [13].

Учитывая широкое применение бензоатов в качестве консервантов, с одной стороны, и определенные недостатки наиболее часто используемого для их определения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии [14] (прежде всего высокую стоимость оборудования) – с другой, интерес представляло изучение возможности использования разработанного нами бензоат-селективного электрода в анализе различных объектов.

В настоящей работе приведены результаты исследований по использованию ИСЭ на основе тетрафенилпорфиринового комплекса Sn^{4+} для определения концентрации консерванта в безалкогольных напитках различных фирм-производителей и компонентах диагностических наборов производства НТПК «Анализ-Х» методом прямой потенциометрии.

Экспериментальная часть

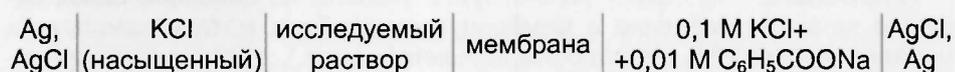
В качестве ионообменников в мембранах ИСЭ при выполнении исследовательской применялись Sn(IV) тетрафенилпорфирин гидроксид (Sn(ТФП)(ОН)_2), синтезированный по методике [15] в Институте молекулярной и атомной физики НАН Беларуси, и нитрат тетрадециламмония (ТДАНО_3), синтезированный и очищенный, согласно [16], на кафедре аналитической химии ВГУ. В качестве полимерной матрицы использовали поливинилхлорид (ПВХ), пластификатора – 2-нитрофенилоктиловый эфир (Fluka AG, Buchs, Switzerland), липофильной ионной добавки – тетракис(4-хлорфенил)борат калия (ТХФБ) (Fluka AG, Buchs, Switzerland).

Поливинилхлоридные мембраны ИСЭ изготавливали по стандартной методике [17]. Были синтезированы мембраны следующего состава: ПВХ + о-НФОЭ (1:2) + ионообменник ($1 \cdot 10^{-2}$ М на массу мембраны) + липофильная анионная добавка (ТХФБ – 0,3 моля/1 моль металлопорфирина). Для сопоставления результатов анализа, полученных при помощи бензоат-селективных электродов различных типов, была дополнительно синтезирована мембрана на основе ТДАНО_3 ($1 \cdot 10^{-2}$ М на массу мембраны), содержащая специфическую сольватирующую добавку – гексиловый эфир *n*-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ ТФАБК) (5 % от массы остальных компонентов мембраны), обеспечивающую повышение селективности к бензоат-иону по сравнению с электродами на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС) [18].

Для стабилизации значений pH при выполнении потенциометрических измерений использовали ацетатный буфер, содержащий CH_3COOH и CH_3COONa в соотношении 6:1, и фосфатный буфер, содержащий 1/15 М NaH_2PO_4 и 1/15 М K_2HPO_4 в соотношении 1:1. В качестве внутреннего раствора индикаторных электродов использовали смесь 10^{-1} М KCl + 10^{-2} М $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, приготовленную на фосфатном буфере, содержащем 0,01 М Na_2HPO_4 и 0,01 М KH_2PO_4 в соотношении 1:1. Перед эксплуатацией электроды в течение суток вымачивали в 10^{-2} М растворе $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$.

Значения коэффициентов селективности определялись по результатам потенциометрических измерений по методу отдельных растворов [19].

Потенциометрические измерения проводились в электрохимической ячейке с переносом:



Для регистрации значений э. д. с. использовали иономер И-130, работающий в режиме милливольтметра.

В качестве референтного метода применяли метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), согласно которому определяемым параметром является концентрация бензойной кислоты (мг/л). Определение концентрации бензойной кислоты в безалкогольных напитках методом ВЭЖХ проводили в лаборатории физико-химических методов анализа Республиканского научно-практического центра по экспертной оценке качества и безопасности продуктов питания Министерства здравоохранения Республики Беларусь на жидкостном хроматографе «Вескmap» (диодно-матричный детектор) по методике СТБ 1181-99 и ГОСТ 29467-90. Для сопоставления результатов концентрацию бензоата натрия, определенную по результатам потенциометрических измерений, пересчитывали в концентрацию бензойной кислоты (мг/л).

Определение концентрации бензойной кислоты и бензоата натрия в безалкогольных напитках и компонентах диагностических наборов проводилось методом стандартных добавок с последующим разбавлением и методом ограничивающих растворов.

Результаты и их обсуждение

Ранее [11, 20–23] было показано, что характерной особенностью и существенным недостатком электродов на основе металлопорфиринов, в ряде случаев ограничивающим возможности их практического использования, является сильная зависимость потенциала от pH исследуемого раствора. При этом мембраны на основе металлопорфиринов, содержащие липофильную анионную добавку ТХФБ, проявляют сильную зависимость потенциала от pH в кислой области, в связи с чем проведение потенциометрических измерений с помощью таких мембран возможно только в жестко забуференных растворах.

Электродная функция и значения коэффициентов потенциометрической селективности бензоат-селективного электрода на основе $\text{Sn}(\text{ТФП})(\text{ОН})_2$ представлены на рис. 1 и 2. Из рис. 1 видно, что мембрана на основе $\text{Sn}(\text{ТФП})(\text{ОН})_2$ с липофильной анионной добавкой (ТХФБ) проявляет хорошо выраженную бензоатную функцию с наклоном (-57) мВ/декаду. Данные рис. 2 свидетельствуют о том, что мембрана на основе $\text{Sn}(\text{ТФП})(\text{ОН})_2$ с липофильной анионной добавкой (ТХФБ) проявляет повышенную селективность к бензоат-ионам в присутствии минеральных и органических (бензолсульфонат)-ионов по сравнению с мембраной на основе четвертичной аммониевой соли (ТДА NO_3). Особенно важно то, что наибольшее

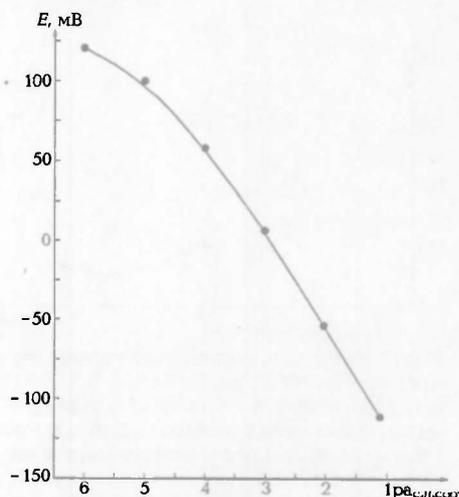


Рис. 1. Электродная функция бензоат-селективного электрода на основе $\text{Sn}(\text{ТФП})(\text{ОН})_2$ (pH=7).

Пластификатор – о-нитрофенилоктиловый эфир

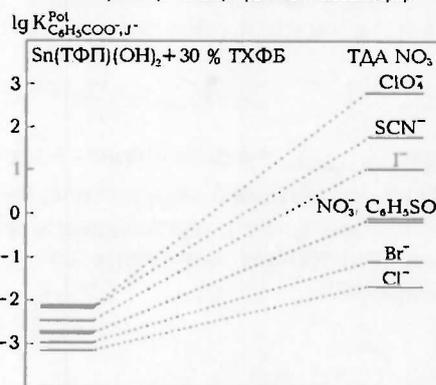


Рис. 2. Значения коэффициентов потенциометрической селективности по отношению к бензоат-иону для электродов на основе $\text{Sn}(\text{ТФП})(\text{ОН})_2$ и ТДА NO_3 .

Измерения проводились при pH=4. Пластификатор – о-нитрофенилоктиловый эфир

повышение селективности достигается в присутствии липофильных ионов (Γ , SCN^- , ClO_4^-), препятствующих определению бензоат-ионов с помощью традиционных ИСЭ на основе высших ЧАС.

Для определения содержания бензоат-ионов в реальных объектах необходимо было четко определить диапазон минимального влияния рН на величину потенциала. Экспериментально установлено, что в случае мембраны на основе $\text{Sn}(\text{ТФП})(\text{ОН})_2$ при изменении рН исследуемого раствора в интервале 4,2–4,6 потенциал изменяется не более чем на 1 мВ. Поэтому в качестве рабочего значения рН было выбрано рН=4,4 (рис. 3).

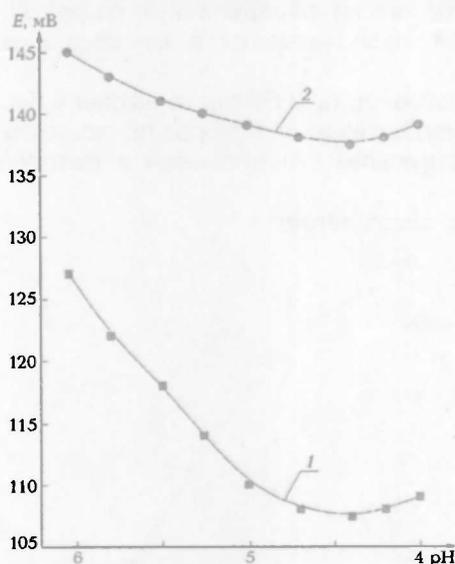


Рис. 3. Зависимости потенциала электродов на основе $\text{Sn}(\text{ТФП})(\text{ОН})_2+30$ мольн. % ТХФБ (1) и ТДАНО_3+5 вес. % ГЭ ТФАБК (2) от рН (значения рН изменяли с помощью растворов фосфорной кислоты различной концентрации (0,1; 0,01; 0,001 М) с шагом 0,2 единицы рН). Фоновый электролит – 10^{-3} М $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$. Пластификатор – о-нитрофенилоктиловый эфир

измеряли значение потенциала (E_2). Концентрацию бензойной кислоты (мг/л) в напитках рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{пот}} = M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} C_{\text{ст}} 1000 \frac{V_{\text{ан}}}{V_{\text{ан}} + V_{\text{ст}}} \left[10^{\frac{E_0 - E_1}{\Theta}} - \frac{V_{\text{ан}}}{V_{\text{ан}} + V_{\text{ст}}} \right]^{-1}, \quad (1)$$

где $M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}$ – молекулярная масса бензойной кислоты, $C_{\text{ст}}$ – концентрация бензоата натрия в стандартном растворе, $V_{\text{ан}}$ и $V_{\text{ст}}$ – объемы анализируемого и стандартного растворов соответственно, Θ – наклон электродной функции в рабочем интервале концентраций бензоат-иона рассчитывали по формуле:

$$\Theta = \frac{E_2 - E_1}{\lg 2}. \quad (2)$$

Результаты определения концентрации бензойной кислоты в безалкогольных напитках методами прямой потенциометрии (в варианте метода добавок с последующим разбавлением) и высокоэффективной жидкостной хроматографии представлены в табл. 1. Видно, что полученные методом стандартных добавок результаты характеризуются хорошей воспроизводимостью, правильностью и хорошо согласуются с результатами хроматогра-

В связи с этим для стабилизации значения рН все исследуемые растворы и дистиллированную воду, использовавшуюся при разбавлении, доводили до рН=4,4 растворами фосфорной кислоты и гидроксида натрия различной концентрации.

При определении содержания бензоат-ионов в безалкогольных напитках использовались различные варианты метода прямой потенциометрии.

1. Метод добавок с последующим разбавлением. Измерения проводились по следующей методике. Отбирали аликвоту напитка (25 мл), доводили значение рН раствора до 4,4 и измеряли значение потенциала (E_0). Далее готовили 10^{-2} М стандартный раствор бензоата натрия на H_2O (дист.) с рН=4,4, добавляли к анализируемому раствору с рН=4,4 известный объем стандартного раствора, обеспечивающий изменение потенциала в пределах 7–8 мВ, и измеряли значение потенциала (E_1). После этого полученный раствор разбавляли в два раза H_2O (дист.) с рН=4,4 и снова

фического метода. При этом данные измерения концентрации бензойной кислоты, полученные при помощи электрода на основе тетрафенилпорфиринового комплекса Sn^{4+} , лучше коррелируют с данными хроматографического метода, чем данные, полученные для электрода на основе TDANO_3 со специфической сольватирующей добавкой – ГЭ ТФАБК.

Таблица 1

Результаты определения концентрации бензойной кислоты в безалкогольных напитках методом стандартных добавок с последующим разбавлением

Название объекта	№ опыта	№ электрода	$C_{\text{пор}}, \text{мг/л}$	S	$S_n, \% \text{ отн.}$	$(C_{\text{пор}} \pm \sigma), \text{мг/л}$	$(C_{\text{анализ}} \pm \sigma), \text{мг/л}$
«Фруктайм» (ИП «Кока-Кола бевриджиз Белоруссия»)	1	I	117	1,87 (электрод I) 0,50 (электрод II)	2,0 (электрод I) 0,5 (электрод II)	116,0±2,3 (электрод I) 103,0±0,6 (электрод II)	115,0±1,3
		II	103				
	2	I	115				
		II	102				
	3	I	115				
		II	103				
	4	I	117				
		II	103				
	5	I	115				
		II	103				
«Грааль» (ЗАО «Минский завод безалкогольных напитков»)	1	I	100,4	0,69 (электрод I) 4,87 (электрод II)	0,7 (электрод I) 4,6 (электрод II)	100,7±0,9 (электрод I) 106,0±6,1 (электрод II)	97,5±1,1
		II	98,2				
	2	I	100,2				
		II	111				
	3	I	99,7				
		II	104				
	4	I	102				
		II	107				
	5	I	101				
		II	108				
«Шиповник» (ЗАО «Минский завод безалкогольных напитков»)	1	I	98,4	0,99 (электрод I) 3,71 (электрод II)	1,0 (электрод I) 4,1 (электрод II)	97,7±1,2 (электрод I) 90,6±4,6 (электрод II)	95,6±1,9
		II	93,9				
	2	I	98,3				
		II	84,9				
	3	I	96,6				
		II	89,7				
	4	I	98,5				
		II	93,9				
	5	I	96,6				
		II	90,5				

Примечание. I – электрод на основе $\text{Sn}(\text{ТФП})(\text{ОН})_2 + 30$ мольн. % ТХФБ; II – электрод на основе $\text{TDANO}_3 + 5$ вес. % ГЭ ТФАБК. Здесь и в табл. 2, 3 $P=0,95$.

2. Метод ограничивающих растворов. На дистиллированной воде, доведенной растворами фосфорной кислоты различной концентрации до $\text{pH} \sim 4,4$, готовили два стандартных раствора бензоата натрия, различавшихся по концентрации в 2–2,5 раза и удовлетворявших условию $C_{\text{мин}} < C_{\text{ан}} < C_{\text{макс}}$. Анализируемый раствор представлял собой пробу напитка, доведенную 0,1 М раствором NaOH до $\text{pH} \sim 4,4$ и разбавленную в два раза дистиллированной водой с $\text{pH} \sim 4,4$. Далее последовательно измеряли значение потенциала в растворах с $C_{\text{мин}}$, $C_{\text{ан}}$ и $C_{\text{макс}}$.

Концентрация бензойной кислоты (моль/л) в анализируемом растворе вычислялась по формуле:

$$C_{\text{ан}} = C_{\text{мин}} \left(\frac{C_{\text{макс}}}{C_{\text{мин}}} \right)^{\frac{E_{\text{ан}} - E_{\text{мин}}}{E_{\text{макс}} - E_{\text{мин}}}}, \quad (3)$$

где $E_{\text{ан}}$ – потенциал электрода в анализируемом растворе, $E_{\text{мин}}$ и $E_{\text{макс}}$ – потенциалы электрода в стандартных растворах соответствующих концентраций.

Содержание бензойной кислоты (мг/л) в безалкогольных напитках вычисляли по формуле:

$$C_{\text{пот}} = C_{\text{ан}} M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} \cdot 2 \cdot 1000. \quad (4)$$

Из результатов определения концентрации бензойной кислоты методами прямой потенциометрии (по методу ограничивающих растворов) и ВЭЖХ (табл. 2) видно, что ионометрическая методика характеризуется хорошей правильностью и воспроизводимостью, а результаты, полученные с использованием обоих методов, хорошо согласуются.

Таблица 2

Результаты определения концентрации бензойной кислоты в безалкогольных напитках методом ограничивающих растворов с использованием электрода на основе Sn(ТФП)(ОН)₂+30 мольн. % ТХФБ

Название объекта	№ опыта	C _{пот.} , мг/л	S	S _n , % отн.	(C _{пот.} ± σ), мг/л	(C _{эксперт.} ± σ), мг/л
«Спринт апельсиновый» (ООО «Вейнянский родник»)	1	89,1	1,97	2,2	90,9±2,5	93,8±1,1
	2	92,1				
	3	88,4				
	4	92,8				
	5	91,9				
«Кола» (СП ООО «Акватрайпл»)	1	111	1,00	0,9	112,0±1,2	116±1,3
	2	112				
	3	112				
	4	111				
	5	112				

Примечание. C_{мин}=2·10⁻⁴ моль/л; C_{макс}=5·10⁻⁴ моль/л.

Таблица 3

Результаты определения концентрации бензойной кислоты и бензоата натрия в компонентах диагностических наборов с использованием электрода на основе Sn(ТФП)(ОН)₂+30 мольн. % ТХФБ

Название объекта	№ опыта	C _x , г	Состав смеси	S	S _n , % отн.	Найдено C ₆ H ₅ COONa/ C ₆ H ₅ COOH (C _x ± σ, г)
Кофеиновый реактив для набора реактивов «Билирубин-диазо»	1	3,71	Кофеин – 2,5 г; бензоат натрия – 3,75 г; ацетат натрия – 6,25 г	0,088	2,5	3,55±0,11
	2	3,52				
	3	3,49				
	4	3,53				
	5	3,52				
Консервант для набора реактивов «Амилаза-СКС»	1	1,66	Натрий фосфорнокислый двузамещенный – 5,32 г; бензойная кислота – 1,72 г	0,047	2,7	1,742±0,058
	2	1,77				
	3	1,76				
	4	1,77				
	5	1,75				

В табл. 3 приведены данные по определению консервантов в компонентах диагностических наборов, содержащих бензоат натрия (кофеиновый реактив к набору «Билирубин-диазо»: кофеин – 2,5 г, бензоат натрия – 3,75 г, ацетат натрия – 6,25 г) и бензойную кислоту (консервант к набору реактивов для определения активности α-амилазы в сыворотке крови и моче по методу Каравея со стойким крахмальным субстратом «Амилаза-СКС»: натрий фосфорнокислый двузамещенный – 5,32 г, бензойная кислота – 1,72 г). Определение содержания бензоата натрия и бензойной кислоты проводили по методу ограничивающих растворов согласно следующей методике: навеску компонента, взятую для анализа, растворяли в дистиллированной воде, доводили pH раствора до ~4,4 1 М раствором соляной кислоты, полученный раствор разбавляли в 10 раз дистиллированной водой с pH~4,4. Далее готовили стандартные растворы бензоата натрия с концентрациями C_{мин} и C_{макс}, различавшимися в 2–2,5 раза и удовлетворявшими условию C_{мин}<C_{ан}<C_{макс} (моль/л). Для приготовления стандартных растворов исполь-

зовался 10^{-2} М раствор бензоата натрия с рН, доведенным до 4,4, и дистиллированная вода, подкисленная фосфорной кислотой до рН=4,4.

Значения концентраций бензоат-ионов (моль/л) рассчитывались по уравнению (4). Содержание бензойной кислоты и бензоата натрия (г) в исходных образцах определяли по формуле:

$$C'_{\text{ан}} = C_{\text{ан}} M_{\text{исх. в-ва}} 10, \quad (5)$$

где $M_{\text{исх. в-ва}}$ – молекулярная масса бензойной кислоты (бензоата натрия).

В случае определения концентрации бензоата натрия в кофеиновом реактиве значения C_{min} и C_{max} составляли $2 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, бензойной кислоты в консерванте – 10^{-3} и $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ соответственно. Из табл. 3 видно, что при использовании ИСЭ различных типов как бензойная кислота, так и бензоат натрия определяются с достаточно высокой правильностью и воспроизводимостью.

Проведенные исследования позволяют заключить, что разработанный электрод на основе $\text{Sn}(\text{ТФП})(\text{ОН})_2$ с пластифицированной *o*-нитрофенилоктиловым эфиром мембраной, содержащей липофильную ионную добавку – тетраакис(*p*-хлорфенил)борат калия, обладает повышенной селективностью к бензоат-ионам и пригоден для их определения в различных объектах. При этом применение бензоат-селективного электрода позволяет значительно сократить временные и материальные затраты исследований. Предложенные методики прямого потенциометрического определения бензоат-ионов в безалкогольных напитках и компонентах диагностических наборов характеризуются экспрессностью, простотой выполнения определения и достаточной точностью.

1. Справочное руководство по применению ионоселективных электродов / Пер. с англ. Н.В. Кольчевой, А.Р. Тимербаева. М., 1986.
2. Баулеску Г., Кошофрец В. Применение ионоселективных электродов в органическом анализе. М., 1980.
3. Хаваш Е. Ионо- и молекулярно-селективные электроды в биологических системах М., 1988.
4. Мидгли Д., Торренс К. Потенциометрический анализ воды. М., 1980.
5. Hill J.L., Gettes L.S., Lynch M.R., Hebert N.C. // Am. J. Physiol. 1978. Vol. 235. P. 455.
6. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды. М., 1989. С. 153.
7. Huser M., Morf W.E., Fluri K. et al. // Helv. Chim. Acta. 1990. Vol. 73. № 5 P. 1481.
8. Bakker E., Malinowska E., Schiller R.D., Meyerhoff M.E. // Talanta. 1994. Vol. 41. № 6. P. 881.
9. Schulthess P., Ammann D., Simon W. et al. // Helv. Chim. Acta. 1984. Vol. 67. P. 1026.
10. Buhlmann P., Pretsch E., Bakker E. // Chem. Rev. 1998. Vol. 98. № 4. P. 1593.
11. Chaniotakis N.A., Chasser A.N., Meyerhoff M.E., Groves J.T. // Anal. Chem. 1988. Vol. 60. № 2. P. 185.
12. Liu D., Chen W.-C., Yang R.-H. et al. // Anal. Chim. Acta. 1997. Vol. 338. № 1. P. 209.
13. Егоров В.В., Рахманько Е.М., Ратько А.А. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 1. С. 55.
14. СТБ 1181-99. Продукты переработки плодов и овощей. Взамен ГОСТ 29467-90; Введ. 01.03.2001. Мн., 1999.
15. Sugimoto H., Ueda N., Mori M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981. Vol. 54. P. 3425.
16. А. с. 702003 СССР, МКИ² С 07 С 85/26, С/Д 3/30. Способ очистки солей высших четвертичных аммониевых оснований, содержащих от 20 до 50 атомов углерода / Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Лещев С.М., Цыппенкова Т.В. № 2414235/23-04; Заявл. 22.10.76; Опубл. 05.12.79, Бюл. № 45 // Открытия. Изобретения. 1979. № 45. С. 103.
17. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. Л., 1980.
18. Матерова Е.А., Барт Т.Я., Караван В.С., Андреева В.Ю. // Ионный обмен и ионометрия. 1984. Вып. 4. С. 120.
19. Buck R.P., Lindner E. // J. Pure and Appl. Chem. 1994. Vol. 66. № 12. P. 2527.
20. Chaniotakis N.A., Park S.B., Meyerhoff M.E. // Anal. Chem. 1989. Vol. 61. № 6. P. 566.
21. Ma S.-C., Chaniotakis N.A., Meyerhoff M.E. // Anal. Chem. 1988. Vol. 60. № 20. P. 2293.
22. O'Reilly S., Daunert S., Bachas L.G. // Anal. Chem. 1991. Vol. 63. № 8. P. 1278.



23. Егоров В.В., Рахманько Е.М., Ратько А.А. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2001. № 3. С. 23.

Поступила в редакцию 20.11.2002.

Александр Анатольевич Ратько – кандидат химических наук, научный сотрудник УП «УНИТЕХПРОМ БГУ».

Владимир Владимирович Егоров – доктор химических наук, заведующий лабораторией ионометрии и химической метрологии НИИФХП БГУ.

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

Ирина Александровна Пронина – студентка 5-го курса химического факультета.

УДК 543.257.2

Е.М. РАХМАНЬКО, В.В. ЕГОРОВ, М.Я. ТАРАЗЕВИЧ, А.Д. РУБИНОВА

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦИНК-РОДАНИДНОГО ЭЛЕКТРОДА С НИЗКИМ ПРЕДЕЛОМ ОБНАРУЖЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

The features of the film $Zn(SCN)_4^-$ -selective electrode, based on specific ion exchanger were studied in this paper. The perspective of the electrode application for the quantitative determination of zinc in natural objects have been shown.

В литературе описаны цинк-селективные электроды на основе нейтральных переносчиков, обратимые к катионам металлов [1–9]. Однако такие электроды не обладают достаточной селективностью в присутствии посторонних ионов (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} и др.). Кроме того, их аналитическое применение осложнено склонностью ионов Zn^{2+} к комплексообразованию, что приводит к трудно учитываемому изменению их активности. В этом плане более перспективными представляются электроды, обратимые к анионным комплексам цинка. На кафедре аналитической химии БГУ был разработан электрод на основе тетрароданоцинката тринионлоктадециламмония, обладавший высокой селективностью к тетрароданоцинкат-иону в присутствии большинства минеральных, органических и металлокомплексных ионов [10]. Однако его применение в анализе природных объектов лимитировалось недостаточно низким пределом обнаружения.

В настоящей работе представлены результаты исследования характеристик пленочного тетрароданоцинкат-селективного электрода на основе специально синтезированного высоколипофильного ионообменника общей формулы $[(CH_3)_3N(C_{43}H_{79}O_3)]_2Zn(SCN)_4$ и показана возможность его применения для количественного определения цинка в природных объектах на уровне концентраций ниже ПДК.

Экспериментальная часть

В работе использовали: HCl ос. ч., KCl, сульфаты Na, Ni, Mn, Fe, Cu, Cd, Co, Cr, Hg ч. д. а. Насыщенный водный раствор KSCN х. ч. очищали экстракцией толуольным раствором тринионлоктадециламмония роданистого и перекристаллизовывали. После очистки при анализе на атомно-эмиссионном спектрографе цинка в соли не обнаружено.

Для изготовления мембран ИСЭ использовали поливинилхлорид (ПВХ) марки Fluka Selectorphore, тетрагидрофуран (ТГФ), очищенный перегонкой, четвертичную аммонийную соль общей формулы $[(CH_3)_3N(C_{43}H_{79}O_3)]^+Cl^-$ (ЧАСС) с содержанием основного вещества не менее 99 % (примеси аминного характера не более 0,03 %). В качестве пластификаторов мембран использовали 1-хлорнафталин ч., который перед использованием перегоняли при пониженном давлении. Измерения проводили на иономере И-130.2М.1.

Мембрану изготавливали по обычной методике [11]: 2,0 г поливинилхлорида (ПВХ), 6,0 г 1-хлорнафталина (1-бромнафталина) или дибутилфталата (ДБФ), 0,2 г электродоактивного вещества (ЭАВ) – $[(CH_3)_3N(C_{43}H_{79}O_3)]^+Cl^-$,