УДК 543.554.2

В. В. ЕГОРОВ^{1,2}, А. В. СЕМЕНОВ^{1,2}, Е. Б. ОКАЕВ²

Н⁺-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ИОНОФОРОВ АМИННОГО ХАРАКТЕРА: ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ И АПРИОРНАЯ ОЦЕНКА ПРЕДЕЛОВ ОБНАРУЖЕНИЯ

¹НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь ²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Приведен критический анализ известных теорий функционирования H^+ селективных электродов (H^+ -СЭ) на основе нейтральных переносчиков аминного характера. Показано, что существующие теории, верно отражая влияние ключевых факторов – основности ионофора, а также липофильности и концентрации ионов фонового электролита – на пределы функционирования H^+ -СЭ, не обладают реальной прогностической способностью, поскольку оперируют экспериментально недоступными величинами стандартных химических потенциалов отдельных ионов в фазах мембраны и раствора. Кроме того, известные теории прогнозируют наличие существенной зависимости верхнего предела обнаружения от концентрации ионообменника и ионофора, которая в реальности отсутствует. Предложено описание верхнего и нижнего пределов обнаружения H^+ -СЭ такого типа в терминах потенциометрических коэффициентов селективности относительно анионов и катионов солевого фона. Эти величины экспериментально легко определяются и могут быть использованы для оценки пределов функционирования H^+ -СЭ с мембранами произвольного состава.

The critical analysis of the known theories which describe the functioning of H^+ -selective electrodes (H^+ -SEs) based on amine-type neutral carriers is given. It is shown that the existing theories correctly account for the influence of key factors, such as the basicity of the ionophore, the lipophilicity and concentration of the ions of background electrolyte, on the response range of H^+ -SEs, but they do not have real prognostic ability, since they operate with experimentally inaccessible values of standard chemical potentials of individual ions in the membrane and solution phases. In addition, the known theories predict the existence of a significant upper detection limit dependence on the ion exchanger and ionophore concentration that is actually absent. A description of the upper and lower detection limits of such H^+ -SEs in terms of potentiometric selectivity coefficients with respect to anions and cations in the background electrolyte is proposed. These magnitudes are easily determined experimentally and can be used to estimate the functioning limits of H^+ -SEs with membranes of arbitrary composition.

Ключевые слова: потенциометрия; pH; ионоселективный электрод; пределы обнаружения; ионофор аминного характера; коэффициенты селективности.

Keywords: potentiometry; pH; ion-selective electrode; detection limits; ionophore of amine type; selectivity coefficients.

Ионоселективные электроды на основе ионофоров, чувствительные к ионам H^+ , обладают рядом преимуществ по сравнению со стеклянными: на 2–3 порядка более низкое сопротивление, безопасность при проведении измерений *in vivo*, работоспособность в растворах плавиковой кислоты, возможность миниатюризации [1, 2], что обусловливает их широкое применение в биомедицинских исследованиях [3], изучении процессов коррозии [4, 5] и мониторинге биологических процессов [6, 7].

В то же время pH-диапазон функционирования таких электродов в целом несколько уже, чем у стеклянных, и сильно зависит от состава электролитного фона исследуемого раствора. Поэтому исследование факторов, ответственных за пределы функционирования Н⁺-СЭ, и разработка электродов с заданным диапазоном функционирования представляют существенный практический интерес. В качестве ионофоров для Н⁺-СЭ исследовали соединения различных классов: алифатические третичные амины [1, 8, 9–12], диамины [13, 14], производные пиридина [1, 15, 16], производные феноксазина [17], азосоединения [18], азолы [19], каликсарены [2, 20–22], амиды [23, 24]. Хотя подавляющее большинство исследований носило прикладной характер, тем не менее накопленный экспериментальный материал позволил установить общие закономерности влияния природы ионофора, пластификатора и электролита солевого фона на функционирование H⁺-CЭ. Впервые взаимосвязь между структурой ионофора и диапазоном функционирования электрода исследовали в [1]. Было показано, что наиболее важный параметр, оказывающий определяющее влияние на значения нижнего и верхнего пределов обнаружения Н⁺-СЭ, – константа основности ионофора. Согласно [1, 25] условием достижения оптимальных характеристик электрода является отсутствие у компонентов мембраны – ионофора, ионообменника, пластификатора и полимера – функциональных групп, способных к эффективному взаимодействию с посторонними ионами. Рассмотрение количественных аспектов функционирования H⁺-CЭ на основе нейтральных переносчиков аминного характера проводили в рамках двух подходов: сильно упрощенной модели полной диссоциации ионогенных компонентов в мембране [15] и модели сильной ионной ассоциации, предполагающей образование прочных ионных пар [25–27]. Указанные подходы приводят к несколько различным, но в целом согласующимся результатам, объясняя потерю электродной функции в сильнокислой среде экстракцией кислот амином по механизму нейтрализации, а в сильнощелочной среде — вытеснением амина из соли с ионообменником катионом более сильного основания. Однако ни одна из моделей не является в достаточной степени обоснованной, и общий их недостаток — отсутствие реальной прогностической способности, поскольку пределы функционирования H⁺-CЭ выражаются в терминах гипотетических констант экстракции ионов — экспериментально недоступных величин.

Цель работы — описание отклика H^+ -СЭ на основе нейтральных переносчиков аминного характера в кислой и щелочной областях в терминах потенциометрических коэффициентов селективности — величин, легко определяемых экспериментально, и обоснование возможностей априорного прогнозирования верхнего и нижнего пределов обнаружения для мембран произвольного состава с использованием минимального количества экспериментальных данных.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реактивы. Все исследования проводили с поливинилхлоридными (ПВХ) мембранами, пластифицированными орто-нитрофенилоктиловым эфиром (о-НФОЭ); в качестве ионофоров H⁺-селективных электродов использовали третичные амины: тридодециламин (H⁺-I), 4-нонадецилпиридин (H⁺-II) – Selectophore[®], Fluka, а также N-бензил-N-[(3,4,5-трис-додецилоксифенил) метил]этанамин(H⁺-C-1), синтезированный и очищенный на кафедре аналитической химии БГУ. Для изготовления анионообменных мембран использовали жидкие анионообменники: хлорид тридодецилметиламмония (ТДДМА) – Selectophore[®], Fluka, а также бромид тринонилоктадециламмония (ТНОДА) и нитрат тетрадециламмония (ТДА), синтезированные и очищенные на кафедре аналитической химии БГУ. Содержание основного вещества в Н⁺-С-1, определенное методом потенциометрического титрования растворов образца амина в тетрагидрофуране раствором хлорной кислоты в смеси ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида, составляло не менее 99 %, содержание примесей аминного характера в жидких анионообменниках, определенное методом экстракционной фотометрии [28], не превышало 0,5 %. В качестве растворителя использовали свежеперегнанный тетрагидрофуран (ТГФ) марки «ч. д. а.» (НП ООО Реахим).

Для приготовления водных растворов с регулируемыми значениями pH и различными составами солевого фона использовали неорганические соли (хлориды, бромиды, нитраты перхлораты щелочных металлов, сульфат натрия), соляную, бромную, азотную, хлорную, борную, уксусную и ортофосфорную кислоты, бромид тетраэтиламмония (Et_4NBr) – все не ниже «ч. д. а.», а также стандартные буферные растворы 2-го класса точности и фиксаналы соляной кислоты и гидроксидов натрия и калия (НТПК «Анализ Х»).

Изготовление ионоселективных электродов. Мембраны, приготовленные по обычной методике [29] и содержащие ПВХ (84 мг или 33 масс. %) в качестве связующего, электроактивные вещества: ионофоры, ионообменники (от 0,3 до 18,9 мг) и пластификатор о-НФОЭ (до 100 %), приклеивали к торцу по-

лиметилметакрилатного корпуса клеевой композицией (раствор ПВХ в ТГФ 1:10). Исследовали три типа электродов: 1) H^+ -селективные электроды на основе композиций ионофоров: H^+ -I, H^+ -II или H^+ -С-1 с КТХФБ (для изучения влияния состава мембраны и солевого фона на вид электродных функций потенциал – pH); 2) катионоселективные электроды на основе КТХФБ (для определения коэффициентов селективности по отношению к различным катионам); 3) анионоселективные электроды на основе жидких анионообменников: ТДДМА, ТНОДА и ТДА, а также на основе солевых форм ионофоров H^+ -I, H^+ -II и H^+ -С-1 в отсутствие КТХФБ (для определения коэффициентов селективности по отношению к сразличным солевонам); 3) анионоселективные электроды на основе солевых форм ионофоров H^+ -I, H^+ -II и H^+ -С-1 в отсутствие КТХФБ (для определения коэффициентов селективности по отношению к сразличным анионам).

Непосредственно перед измерениями заполняли корпус электрода внутренним раствором сравнения: для электродов первого типа — фосфатным буфером с pH 6,86 на фоне 0,1 M раствора NaCl; для электродов второго типа — 1 M раствором LiCl; для электродов третьего типа — 1 M раствором NaCl (анионообменник — четвертичная аммониевая соль (ЧАС)) либо 0,1— 1 M раствором NaCl на фоне 0,01—0,1 M раствора HCl (анионообменник соль амина).

Приготовление растворов. Растворы для изучения зависимостей Е – pH в диапазоне pH 2,0–13,0 готовили на основе универсальной буферной смеси Бриттона–Робинсона [30]. Для поддержания постоянной концентрации ионов натрия (0,1 М) в щелочной области и хлорид-ионов (0,1 М) в кислой области в растворы добавляли необходимое количество хлорида натрия.

Для проведения измерений в сильнокислой области, с целью элиминирования диффузионного потенциала, готовили серии равнопереносящих растворов смешанного электролита, состоящего из кислоты и ее натриевой соли при соотношении кислота : соль, равном 1 : 11,2, 1 : 10,0, 1 : 14,2 и 1 : 17,3 для хлорида, бромида, нитрата и перхлората соответственно. Для проведения измерений в сильнощелочной области готовили смеси растворов гидроксида натрия с хлоридами натрия, цезия, бромида тетраэтиламмония и гидроксида калия с хлоридом калия. Электродные функции получали методом двукратного разбавления исходных растворов. Для определения коэффициентов селективности ионообменных мембран по отношению к катионам и анионам готовили растворы соответствующих солей различной концентрации. В случае мембран на основе солей аминов растворы подкисляли соляной кислотой.

Выполнение потенциометрических измерений. Значения потенциала регистрировали с помощью восьмиканального pH-метра-иономера Экотест-120, в качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.1, заполненный 3,5 М раствором КСІ. При проведении измерений в растворах перхлората, во избежание образования осадка КСІО₄ в капилляре электрода сравнения, электрод заполняли равнопереносящей смесью 1 М растворов NaCl и Na₂SO₄. Определение точных значений pH растворов проводили с помощью стеклянного H⁺-селективного электрода ЭСЛ-43-01, предварительно откалиброванного по тетраоксалатному (pH 1,65), фосфатному (рН 6,86), боратному (рН 9,18) буферным растворам и 0,1 М раствору соляной кислоты.

Коэффициенты селективности электродов с ионообменными мембранами (на основе КТХФБ, ТДДМА, ТНОДА, ТДА и солей аминов) относительно катионов и анионов определяли модифицированным методом отдельных растворов [31]. В каждом случае проверяли наличие нернстовского наклона по постороннему иону. Все измерения проводили при постоянном перемешивании и температуре 293 ± 2 К.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Верхний предел обнаружения (рН_{впо}). Для случая полной диссоциации [15] значение рН_{впо} H⁺-селективных электродов описывают уравнением

$$pH_{B\Pi O} = p\overline{K_a} + lg \frac{K_{HX}a_{X^-}}{\overline{C_R^{tot}}}, \qquad (1)$$

 C_R где р $\overline{K_a}$ – показатель константы диссоциации катионной кислоты $\overline{AmH^+}$ в мембранной фазе; a_{X^-} – активность в исследуемом растворе наиболее экстрагируемого аниона; $\overline{C_R^{tot}}$ – общая концентрация катионообменника в мембране; K_{HX} – гипотетическая константа экстракции полностью диссоциированной кислоты в отсутствие амина (функция стандартных химических потенциалов иона водорода и аниона X⁻) в воде и мембране:

$$K_{HX} = \exp \frac{\mu_{H^+}^0 - \overline{\mu_{H^+}^0} + \mu_{X^-}^0 - \overline{\mu_{X^-}^0}}{RT}.$$
 (2)

В приближении сильной ассоциации ионов в мембране [27] уравнение, описывающее значение рН_{ВПО}, имеет вид

$$pH_{B\Pi O} = pK_{a} + lg \left[K_{HX} \cdot a_{X^{-}} \cdot (k_{as})_{AmH^{+}...X^{-}} \cdot \sqrt{1 + \frac{(k_{as})_{AmH^{+}...R^{-}}}{(k_{as})_{AmH^{+}...X^{-}}}} \left(\frac{\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_{R}^{tot}}}{\overline{C_{R}^{tot}}} \right) \right], (3)$$

где $\overline{C_{Am}^{tot}}$ – общая концентрация амина в мембране; $(k_{as})_{AmH^+...R^-}$, $(k_{as})_{AmH^+...X^-}$ – константы равновесия процессов ионной ассоциации, приводящих к образованию соответствующих ионных пар в мембранной фазе

$$(k_{as})_{AmH^{+}...X^{-}} = \frac{C_{AmH^{+}...X^{-}}}{\overline{C_{AmH^{+}}} \cdot \overline{C_{X^{-}}}},$$
 (4)

$$\left(k_{as}\right)_{AmH^{+}...R^{-}} = \frac{\overline{C_{AmH^{+}...R^{-}}}}{\overline{C_{AmH^{+}}} \cdot \overline{C_{R^{-}}}}.$$
(5)

Из уравнений (1), (3) следует, что обе модели предсказывают аддитивную зависимость значения $pH_{B\Pi O}$ от величины pK_a амина, логарифма константы экстракции кислоты и логарифма активности аниона кислоты. При этом согласно модели полной диссоциации эффективным путем смещения $pH_{B\Pi O}$ в кислую область является уменьшение концентрации ионообменника в мембране. Данное положение легко поддается экспериментальной проверке.

Согласно же модели сильной ассоциации ионов в мембране $pH_{B\Pi O}$, помимо перечисленных выше факторов, напрямую зависит от логарифма константы ионной ассоциации протонированной формы амина с анионом кислоты, а также является функцией отношения констант ионной ассоциации протонированной формы амина с анионами ионообменника и кислоты. Кроме того, в отличие от модели полной диссоциации значение $pH_{B\Pi O}$ определяется не абсолютной концентрацией ионообменника, а соотношением электроактивных компонентов мембраны: уменьшение отношения избыточной концентрации амина к общей концентрации ионообменника должно приводить к снижению $pH_{B\Pi O}$. Последнее положение также легко верифицируется постановкой соответствующего эксперимента.

Нижний предел обнаружения (рН_{НПО}). Для случая полной диссоциации [15] значение рН_{НПО} Н⁺-селективных электродов описывают уравнением

$$pH_{\rm H\Pi O} = p\overline{K_a} + lg \frac{C_{\rm Am}^{tot} - C_{\rm R}^{tot}}{K_{\rm H}^{\rm Kat} \cdot a_{\rm Kat^+}},$$
(6)

где K_{H}^{Kat} – гипотетическая константа ионного обмена протона на катион фонового электролита в отсутствие амина в мембране, определяемая как функция разности стандартных энергий Гиббса переноса иона водорода и катиона Kat⁺ из воды в мембрану

$$K_{\rm H}^{\rm Kat} = \exp \frac{\overline{\mu_{\rm H^+}^0} - \mu_{\rm H^+}^0 + \mu_{\rm Kat^+}^0 - \overline{\mu_{\rm Kat^+}^0}}{RT}.$$
 (7)

В приближении модели сильной ассоциации ионов в мембране [27] соответствующее уравнение имеет вид

$$pH_{H\Pi O} = pK_a + lg \frac{\left(\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_R^{tot}}\right) \sqrt{\left(k_{as}\right)_{AmH^+...R^-}}}{K_H^{Kat} \cdot a_{Kat^+} \sqrt{\left(k_{as}\right)_{Kat^+...R^-}}},$$
(8)

где $(k_{as})_{Kat^+...R^-}$ – константа равновесия процесса ионной ассоциации катиона металла Kat⁺ с анионом R⁻:

$$(k_{as})_{Kat^{+}...R^{-}} = \frac{C_{Kat^{+}...R^{-}}}{\overline{C_{Kat^{+}}} \cdot \overline{C_{R^{-}}}}.$$
(9)

Таким образом, обе модели предсказывают практически одинаковую зависимость pH_{HIO} от качественных и количественных параметров мембраны и раствора, а именно: увеличение $pH_{H\Pi O}$ с ростом pK_a амина, снижением константы обмена ионов водорода на посторонний катион, снижением активности постороннего иона в исследуемом растворе и с увеличением избыточной концентрации амина в мембране. Единственным отличием между двумя моделями является то, что в модели сильной ассоциации присутствует еще один фактор влияния — отношение констант ионной ассоциации аниона ионообменника с протонированным амином и посторонним катионом.

Динамический диапазон функционирования H^+ -селективных электродов определяют как разность значений pH, соответствующих нижнему и верхнему пределам обнаружения: $\Delta pH = pH_{HTO} - pH_{BTO}$.

В приближении модели полной диссоциации динамический диапазон функционирования описывают уравнением

$$\Delta p H = \lg \frac{\overline{C_R^{tot}} \left(\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_R^{tot}} \right)}{K_{KatX} \cdot a_{Kat^+} a_{X^-}},$$
(10)

где K_{KatX} — гипотетическая константа экстракции соли металла в полностью диссоциированной системе (определяется как функция суммы стандартных энергий Гиббса переноса катиона Kat⁺ и аниона X⁻ из раствора в мембрану):

$$K_{KatX} = \exp \frac{\mu_{Kat^{+}}^{0} - \overline{\mu_{Kat^{+}}^{0}} + \mu_{X^{-}}^{0} - \overline{\mu_{X^{-}}^{0}}}{RT}.$$
 (11)

В приближении модели сильной ионной ассоциации уравнение, описывающее ширину динамического диапазона, имеет вид

$$\Delta p H = lg \frac{\left(\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_{R}^{tot}}\right)}{K_{KatX} \cdot a_{Kat^{+}} a_{X^{-}}} - \frac{1}{2} \left[lg(k_{as})_{AmH^{+}R^{-}} + lg(k_{as})_{Kat^{+}R^{-}} + lg\left(\frac{\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_{R}^{tot}}}{\overline{C_{R}^{tot}}} + \frac{(k_{as})_{AmH^{+}X^{-}}}{(k_{as})_{AmH^{+}R^{-}}}\right) \right]. (12)$$

Из сопоставления (10) и (12) следует, что оба уравнения одинаково учитывают такие факторы, как активность ионов постороннего электролита и его способность экстрагироваться в мембрану, однако предсказывают различную зависимость ΔpH от концентрации электроактивных компонентов мембраны. Уравнение (10) легко поддается анализу [15], из которого следует, что при прочих равных условиях максимальная ширина динамического диапазона ΔpH достигается при отношении общей концентрации амина в мембране к концентрации ионообменника, равной 2 : 1. Анализ уравнения (12) в общем виде не позволяет получить простую зависимость ΔpH от концентрации компонентов мембраны, но при допущении равенства всех констант ассоциации приводит к оптимальному соотношению концентраций амина и ионообменника, равному 3 : 1 [27]. Указанные положения легко проверяются экспериментально. Из анализа обоих уравнений также следует, что увеличение концентрации электроактивных компонентов мембраны в пределах, когда изменением pK_a и K_{KatX} можно пренебречь, должно сопровождаться расширением ΔpH .

При этом из модели полной диссоциации следует отсутствие зависимости ширины рабочего диапазона от природы амина и ионообменника. Модель же сильной ионной ассоциации предполагает, в неявном виде, наличие таковой зависимости, поскольку константы ионной ассоциации, присутствующие в уравнениях для расчета рН_{впо} и рН_{нпо}, зависят от индивидуальных свойств каждого из партнеров ионного ассоциата.

Общая характеристика рассмотренных моделей. Необходимо отметить, что за время, прошедшее с момента разработки рассматриваемых моделей, появились немногочисленные, но достаточно надежные экспериментальные данные по константам ионной ассоциации в мембранах ИСЭ, полученные методом сэндвичевых мембран [32, 33], из которых следует, что в целом модель сильной ассоциации ионов в мембране является более обоснованной. Так, согласно [32] константа ионной ассоциации иона калия с анионом ТХФБ в пластифицированной о-НФОЭ ПВХ мембране составляет 1,6 · 10³, поэтому при типичной концентрации ионообменника в мембране порядка 5 · 10⁻³ моль/дм³ доля ионных ассоциатов должна составлять около 90 % и их образованием нельзя пренебречь. Еще в большей мере сказанное относится к образованию ионных ассоциатов катионов аминов с гидрофильными анионами. Согласно [33] константы ионной ассоциации катионов аминов с анионами очень сильно зависят от природы анионов. В частности, константы ионной ассоциации димедрола (третичный амин) с анионами тетрафенилбората и трис-(2,3,4-октилокси) бензолсульфокислоты (ТОБС) составляют $6 \cdot 10^1$ и $6 \cdot 10^3$, т. е. различаются на два порядка. Обнаруженный эффект логично объясняется упрочнением ионных ассоциатов димедрола с анионом ТОБС за счет образования водородной связи с участием водорода протонированной аминогруппы и атома кислорода сульфогруппы, а также согласуется с обнаруженной еще Фуоссом повышенной склонностью катионов третичных аминов к образованию ионных пар по сравнению с четвертичными аммониевыми катионами, у которых возможность образования водородной связи с анионами отсутствует [34]. Согласно [33] константы ионной ассоциации триметил-замещенных четвертичных аммониевых катионов с минеральными анионами варьируются в пределах $2 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^4$, закономерно увеличиваясь от перхлората к хлориду, по мере уменьшения ионного радиуса аниона. Логично предположить, что абсолютные значения констант ассоциации катиона третичного амина с минеральными анионами будут, по крайней мере, не меньше, а прочность образующихся ионных ассоциатов должна зависеть от природы как аниона, так и амина. Поэтому допущение о равенстве всех констант ассоциации является неправомерным, и в этом плане модель требует корректировки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние природы и концентрации электроактивных компонентов мембраны и солевого фона на пределы функционирования H^+ -СЭ. Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что значение $pH_{B\Pi O}$ в пределах погрешности эксперимента не зависит от количественного состава электроактивных компонентов мембраны, что не согласуется с положениями рассмотренных теорий. В то же время значение $pH_{H\Pi O}$ закономерно возрастает с ростом соотношения ионофор : ионообменник, а также с увеличением их абсолютной концентрации, что согласуется с положениями обеих теорий, предсказывающими возрастание $pH_{H\Pi O}$ при увеличении избыточной концентрации ионофора в мембране.

Таблица 1

Содержание ионофора, w, масс. %	Соотношение концентраций ионофор : ионообменник	рН _{НПО}	рН _{впо}
5,0	5:1	12,5	2,0
5,0	3:1	12,4	1,9
5,0	2:1	12,2	2,0
1,0	5:1	11,7	2,1
1,0	3:1	11,7	2,1
1,0	2:1	11,5	2,1

Влияние абсолютной концентрации ионофора и соотношения концентраций ионофор : ионообменник на пределы функционирования H⁺-CЭ на основе H⁺-C-1 на фоне 0,1 М хлорида натрия

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что значения pH_{HIO} изменяются в соответствии со значениями pK_a аминов в водной фазе. Значения pK_a аминов в фазе мембраны отсутствуют, но поскольку константы диссоциации катионных кислот сравнительно мало зависят от природы растворителя [35], можно считать, что различие значений pK_a в мембране будет, в первом приближении, таким же, как и в воде, чем и объясняется наблюдаемое соответствие. В то же время значение pH_{BIO} для ионофора H⁺-II существенно выше, чем этого можно было бы ожидать в соответствии с уравнениями (1) и (3), исходя из значения pK_a этого амина. При этом динамический диапазон функционирования ИСЭ на основе ионофора H⁺-II значительно уже, чем в случае ИСЭ на основе ионофоров H⁺-I и H⁺-C-1, что противоречит выводу теории полной диссоциации о независимости динамического диапазона функционирования (ДДФ) от природы ионофора.

Таблица 2

Влияние природы ионофора на пределы функционирования и ширину ДД Φ
H ⁺ -СЭ (5 масс. % ионофора, соотношение ионофор : ионообменник равно 3 : 1)
на фоне 0,1 М хлорида натрия

Ионофор	pK _a [36, 37]	рН _{НПО}	рН _{впо}	ДДФ
H ⁺ -I	10,6 ^(a)	14,7*	4,2	10,5
H ⁺ -II	6,1 ^(a)	10,8	1,7	9,1
H ⁺ -C-1	7,9 ⁽⁶⁾	12,4	1,9	10,5

*Рассчитано из значения коэффициента селективности. Значения pK_a взяты из [36] (*a*) и рассчитаны согласно [37] (*б*)

Приведенные на рисунке данные иллюстрируют влияние липофильности ионов солевого фона на функционирование H^+ -СЭ в щелочной и кислой областях: возрастание липофильности в рядах: Na⁺ < K⁺ < Cs⁺ < Et₄N⁺ и Cl⁻ < Br⁻ < NO₃⁻ < ClO₄⁻ приводит к закономерному смещению pH_{HIO} в область более низких, а pH_{BIO} в область более высоких значений, что в целом согласуется с положениями рассмотренных теорий.



Влияние природы солевого фона на верхний (*a*) и нижний (б) пределы функционирования H⁺-CЭ на основе H⁺-C-1 ионофора (5 масс. %, соотношение ионофор : ионообменник 3 : 1) при постоянной фоновой концентрации катиона (*a*), равной 0,1 М для Na⁺, K⁺, Cs⁺; 10⁻³ М для Et₄N⁺, и переменной фоновой концентрации аниона (б). Кривые искусственно разнесены

Описание р $H_{H\Pi O}$ H⁺-СЭ в терминах потенциометрических коэффициентов селективности. В соответствии с классическим уравнением Никольского значение НПО для H⁺-СЭ, определенное согласно рекомендациям ИЮПАК как

активность основного иона, соответствующая точке пересечения двух экстраполированных линейных участков электродной функции, один из которых отвечает нернстовской зависимости относительно основного иона, а второй постороннего [38], удовлетворяет условию

$$(a_{\mathrm{H}^{+}})_{\mathrm{H}\Pi\mathrm{O}} = \mathrm{K}_{\mathrm{H},\,\mathrm{Kat}}^{Pot} \cdot a_{\mathrm{Kat}^{+}}$$
(13)

или

$$pH_{H\Pi O} = -\lg K_{H, Kat}^{Pot} - \lg a_{Kat^+}, \qquad (13')$$

где К_{Н. Каt} – потенциометрический коэффициент селективности.

Функциональная зависимость коэффициента селективности от фундаментальных термодинамических характеристик ионов и количественного состава мембраны может быть получена из следующих соотношений. Согласно [27] потенциал H⁺-CЭ в области умеренных значений pH, когда влиянием посторонних катионов можно пренебречь, описывается уравнением

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\mathrm{H}}^{0} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\mathrm{H}^{+}} \cdot \left(\overline{\mathbf{C}_{\mathrm{Am}}^{tot}} - \overline{\mathbf{C}_{\mathrm{R}}^{tot}}\right) \cdot \sqrt{\left(k_{as}\right)_{\mathrm{AmH}^{+} \dots \mathrm{R}^{-}}}}{K_{a} \cdot \sqrt{\overline{\mathbf{C}_{\mathrm{R}}^{tot}}}}.$$
 (14)

Из уравнений (14), (20), полученных в работе [27], следует, что в сильнощелочной области, когда вкладом ионов водорода можно пренебречь, потенциал определяется активностью посторонних катионов:

$$E = E_{\rm H}^{0} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\rm Kat^{+}} \cdot K_{\rm H}^{\rm Kat} \cdot \sqrt{(k_{as})_{\rm Kat^{+} \dots R^{-}}}}{\sqrt{C_{\rm R}^{tot}}}.$$
 (15)

Приравнивая значения потенциалов, описываемых уравнениями (14) и (15), получаем:

$$a_{\mathrm{H}^{+}} = a_{\mathrm{Kat}^{+}} \cdot \frac{\overline{\mathrm{K}_{a}} \cdot \mathrm{K}_{\mathrm{H}}^{\mathrm{Kat}}}{\left(\overline{\mathrm{C}_{\mathrm{Am}}^{tot}} - \overline{\mathrm{C}_{\mathrm{R}}^{tot}}\right)} \cdot \frac{\sqrt{(k_{as})_{\mathrm{Kat}^{+} \dots \mathrm{R}^{-}}}}{\sqrt{(k_{as})_{\mathrm{AmH}^{+} \dots \mathrm{R}^{-}}}} \cdot \mathrm{K}_{\mathrm{H, \, Kat}}^{Pot} \cdot a_{\mathrm{Kat}^{+}}.$$
 (16)

Уравнение (16) удобно представить в логарифмической форме

$$lgK_{H, Kat}^{Pot} = lgK_{H}^{Kat} + \frac{1}{2}lg(k_{as})_{Kat^{+}...R^{-}} - p\overline{K_{a}} - lg(k_{as})_{AmH^{+}...R^{-}} - lg(\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_{R}^{tot}}).$$
(17)

Важно то, что значения коэффициентов селективности могут быть легко определены экспериментально. Более того, из уравнения (17) следует, что имеется простая возможность надежного прогнозирования коэффициентов селективности. Логарифм коэффициента селективности является суммой трех составляющих, зависящих от: а) природы постороннего катиона (первое и второе

слагаемые); б) природы ионофора (третье и четвертое слагаемые); в) разности концентраций ионофора и ионообменника в мембране

$$gK_{H, Kat}^{Pot} = f(Kat) + f(Am) + f\left(\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_{R}^{tot}}\right).$$
(18)

Первое слагаемое уравнения (18) определяется значениями гипотетических констант обмена $K_{\rm H}^{\rm Kat}$ и констант ионной ассоциации посторонних катионов с ионообменником $(k_{as})_{\rm Kat}^+$...R⁻. Гипотетические константы обмена обусловлены энергиями пересольватации ионов водорода и фонового катиона и в принципе зависят от природы и количественного соотношения всех компонентов мембраны. Однако, поскольку используемые ионофоры аминного характера не способны к каким-либо специфическим взаимодействиям с катионами (за исключением катиона водорода, специфика которых учитывается константой кислотной диссоциации протонированной формы амина \overline{K}_a), а концентрация ионофора на 1–2 порядка ниже концентрации пластификатора, есть основания считать, что значения гипотетических констант обмена, в первом приближении, не должны зависеть ни от природы ионофора, ни от его концентрации.

Поэтому если известен коэффициент селективности хотя бы к одному «стандартному» катиону, то значение коэффициента селективности этой мембраны к любому другому катиону может быть рассчитано по уравнению (19) с учетом поправки Δf (Kat):

$$\lg K_{H, \operatorname{Kat}_{i}}^{Pot} = \lg K_{H, \operatorname{Kat}_{st}}^{Pot} + \Delta f(\operatorname{Kat}),$$
(19)

где величина $\Delta f(Kat)$ представляет собой сумму разностей логарифмов гипотетических констант обмена исследуемого и стандартного катионов на ионы водорода и логарифмов их констант ионной ассоциации с ионообменником.

Значения $\Delta f(Kat)$ определяются исключительно природой исследуемого и стандартного катионов, не зависят от природы ионофора и количественного соотношения электроактивных компонентов мембраны и могут быть табулированы. Настоящие соображения полностью подтверждаются данными, приведенными в табл. 3, из которых следует, что значения $\Delta f(Kat)$ исследованных H⁺-CЭ действительно не зависят от природы ионофора и количественного состава компонентов мембраны и соответствуют значениям, определенным для чисто ионообменных мембран в отсутствие нейтрального переносчика.

Таблица З

Влияние природы ионофора на коэффициенты селективности H⁺-CЭ к посторонним катионам, содержание амина 5 масс. %, молярное соотношение амина к ионообменнику 3 : 1

Состав мембраны	-lgK ^{Pot} _{Na, Li}	-lgK ^{Pot} _{Na, K}	-lgK ^{Pot} _{Na, Cs}	$-lgK_{Na, Et_4N}^{Pot}$
КТХФБ 0,01 М	-0,80	1,70	2,90	7,00
$KTX\Phi F + H^+ - I$	_	1,6	2,6	6,8

Окончание	табл.	3
0		~

Состав мембраны	-lgK ^{Pot} _{Na, Li}	$-lgK_{Na, K}^{Pot}$	-lgK ^{Pot} _{Na, Cs}	$-lgK_{Na, Et_4N}^{Pot}$
$KTXФБ + H^+-C-1$	-0,6	1,7	2,8	6,9
$KTX\Phi F + H^+$ -II	-0,7	1,5	2,7	6,8

Примечание. $\Delta f(\text{Li}) = -0.7 \pm 0.1$; $\Delta f(K) = 1.6 \pm 0.1$; $\Delta f(\text{Cs}) = 2.75 \pm 0.15$; $\Delta f(\text{Et}_4\text{N}) = 6.9 \pm 0.1$.

Далее, если концентрации ионофора и ионообменника в исследуемой мембране отличаются от концентраций, при которых был определен коэффициент селективности к стандартному иону, вводится соответствующая поправка $\Delta f(\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_{R}^{tot}})$:

$$\lg K_{\mathrm{H, Kat}_{i}}^{Pot} = \lg K_{\mathrm{H, Kat}_{st}}^{Pot} + \Delta f(\mathrm{Kat}) + \lg \frac{\left(C_{\mathrm{Am}}^{tot} - C_{\mathrm{R}}^{tot}\right)_{st}}{\left(C_{\mathrm{Am}}^{tot} - C_{\mathrm{R}}^{tot}\right)_{i}}.$$
 (20)

Обоснованность введения такой поправки также подтверждается экспериментальными данными: увеличение избыточной концентрации амина ведет к соответствующему уменьшению коэффициентов селективности во всех изученных случаях (табл. 4).

Таблица 4

Состав мембраны		$lg(\overline{C^{tot}}, \overline{C^{tot}})$	$Alg(\overline{C^{tot}}, \overline{C^{tot}})$	lgK Pot	AlgK ^{Pot}
w, %	соотношение	$Ig(C_{Am} - C_R)$	$\Delta lg(C_{Am} - C_R)$	-1 51 H, Na	BH, Na
5	3:1	-1,35	≡0	11,3	≡0
5	2:1	-1,47	0,12	11,2	0,1
5	5:1	-1,27	-0,08	11,4	-0,1
1	3:1	-2,05	0,7	10,6	0,7
1	2:1	-2,17	0,82	10,5	0,8
1	5:1	-1,97	0,62	10,7	0,6

Влияние концентрации и соотношения компонентов мембраны H⁺-CЭ на основе H⁺-C-1 ионофора на коэффициенты селективности к иону натрия относительно иона водорода

Данные, приведенные в табл. 5, иллюстрируют влияние природы ионофора на величину коэффициента селективности при фиксированных концентрации и соотношении электроактивных компонентов в мембране. Поскольку нет оснований ожидать существенной зависимости констант ассоциации протонированных форм третичных аминов с производными тетрафенилбората от природы амина, то согласно уравнению (17) влияние природы ионофора должно быть обусловлено прежде всего величиной р $\overline{K_a}$. Справедливость этих соображений подтверждается тем, что различие экспериментально определенных коэффициентов селективности для мембран на основе ионофоров H⁺-I и H⁺-II соответствует разности значений р K_a этих ионофоров, приведенных в табл. 3.

Таблица 5

Рассчитанные и экспериментально определенные коэффициенты селективности Н⁺-СЭ к посторонним катионам относительно иона водорода, содержание амина 5 масс. %, молярное соотношение амина к ионообменнику 3 : 1

Ионофор	Фоновый катион	-lgK ^{Pot} _{H,Kat}		
		(теор.)	(эксп.)	
H ⁺ -I	Li	14,7	_	
	Na	14,0	13,7	
	K	12,4	12,4	
	Cs	11,3	11,4	
	Et ₄ N	7,1	7,2	
H ⁺ -C-1	Li	12,0	11,7	
	Na	≡11,3*	11,3	
	K	9,7	9,6	
	Cs	8,5	8,5	
	Et ₄ N	4,4	4,4	
H ⁺ -II	Na	9,9	9,7	
	K	8,1	8,2	

*Стандартное значение, принятое равным экспериментально определенному.

Поэтому если известен коэффициент селективности хотя бы к одному катиону для некоторой стандартной мембраны, а составы стандартной и исследуемой мембран различаются как качественно, так и количественно, то коэффициент селективности для мембраны произвольного (но известного) состава к любому катиону может быть рассчитан с учетом изменения всех трех пара-

метров:
$$\Delta p K_a$$
, $\Delta f(Kat)$ и $\Delta f(C_{Am}^{tot} - C_R^{tot})$:
 $lg K_{H, Kat_i}^{Pot} = lg K_{H, Kat_{st}}^{Pot} + \Delta f(Kat) + (p K_a)_{Am_{st}} - (p K_a)_{Am_i} + lg \frac{(\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_R^{tot}})_{st}}{(\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_R^{tot}})_{i}},$
(21)

где индексом i обозначены произвольные катион, амин и состав мембраны, а индексом st — выбранные в качестве стандартных (см. табл. 5).

Описание рН_{впо} Н⁺-СЭ в терминах потенциометрических коэффициентов селективности. Известно, что растворы солей высших третичных аминов в ор-

ганических растворителях обладают анионообменными свойствами в кислой среде и мембраны на их основе дают анионные функции. Поэтому верхний предел обнаружения, проявляющийся в отклонении потенциала от нернстовской зависимости в кислых средах, можно описать по аналогии с рН_{НПО}, используя коэффициенты селективности по отношению к анионам. Из уравнений (25), (30), полученных в работе [27], с учетом $(k_{as})_{AmH^+...X^-} >> (k_{as})_{AmH^+...R^-}$ следует, что в сильнокислой среде, когда практически весь амин находится в солевой форме, потенциал описывается уравнением

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\mathbf{H}}^{0} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\left(\overline{\mathbf{C}_{\mathbf{A}\mathbf{m}}^{tot}} - \overline{\mathbf{C}_{\mathbf{R}}^{tot}}\right) \cdot \sqrt{\left(k_{as}\right)_{\mathbf{A}\mathbf{m}\mathbf{H}^{+}\dots\mathbf{R}^{-}}}}{\mathbf{K}_{\mathbf{H}\mathbf{X}} \cdot a_{\mathbf{X}} \cdot \left(k_{as}\right)_{\mathbf{A}\mathbf{m}\mathbf{H}^{+}\dots\mathbf{X}^{-}} \cdot \sqrt{\overline{\mathbf{C}_{\mathbf{R}}^{tot}}}}.$$
(22)

Поскольку активность ионов водорода в растворе связана с активностью гидроксид-ионов через ионное произведение воды, уравнения (14) и (22) могут быть представлены в следующем виде

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{OH}^{0} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{OH^{-}} \cdot \mathbf{K}_{a} \cdot \sqrt{\mathbf{C}_{R}^{tot}}}{\left(\overline{\mathbf{C}_{Am}^{tot}} - \overline{\mathbf{C}_{R}^{tot}}\right) \cdot \sqrt{\left(k_{as}\right)_{AmH^{+}...R^{-}}}},$$
(23)

_

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{OH}^{0} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\mathbf{X}} \cdot \mathbf{K}_{w} \cdot \mathbf{K}_{H\mathbf{X}} \cdot (k_{as})_{\mathrm{AmH}^{+} \dots \mathbf{X}^{-}} \cdot \sqrt{\mathbf{C}_{\mathbf{R}}^{tot}}}{\left(\overline{\mathbf{C}_{\mathrm{Am}}^{tot}} - \overline{\mathbf{C}_{\mathbf{R}}^{tot}}\right) \cdot \sqrt{(k_{as})_{\mathrm{AmH}^{+} \dots \mathbf{R}^{-}}}},$$
(24)

где Е⁰_{ОН} описывается уравнением

$$E_{OH}^{0} = E_{H}^{0} + \frac{RT}{F} \ln K_{w}.$$
 (25)

Приравнивая значения потенциалов, описываемых уравнениями (23) и (24) и рассматривая гидроксид-ион в качестве основного иона, а анион X⁻ в качестве мешающего, получаем следующее выражение для коэффициента селективности

$$\lg K_{OH,X}^{Pot} = p \overline{K_a} + \lg K_{HX} + \lg (k_{as})_{AmH^+...X^-} + \lg K_w.$$
(26)

Значение $pH_{B\Pi O}$ в данном случае можно описать уравнением

$$pH_{B\Pi O} = \lg K_{OH, X}^{Pot} + \lg a_X.$$
⁽²⁷⁾

С учетом (26) получаем:

$$pH_{B\Pi O} = p\overline{K}_a + \lg K_{HX} + \lg (k_{as})_{AmH^+...X^-} + \lg a_X.$$
(28)

Из уравнения (28) следует, что значения $pH_{B\Pi O}$ определяются только природой ионофора, фонового аниона и его активностью и не зависят от абсолютной концентрации и соотношения ионофора и ионообменника в мембране. Этот вывод, противоречащий результатам выполненных ранее теоретических исследований [15, 27], полностью согласуется с результатами эксперимента (см. табл. 1).

Из уравнения (26) следует, что величина коэффициента селективности в данном случае зависит от трех факторов: липофильности аниона, основности амина и константы ионной ассоциации катиона амина с анионом:

$$\lg K_{OH, X}^{Pot} = f(X) + f(Am) + f(k_{as}).$$
(29)

Соответственно, если известен коэффициент селективности хотя бы к одному аниону для некоторой стандартной мембраны, то коэффициент селективности для мембраны произвольного состава к любому аниону может быть рассчитан с учетом изменения всех трех параметров: $\Delta f(X)$, $\Delta p \overline{K_a}$ и $\Delta f(k_{as})$:

$$\lg K_{OH, X_{i}}^{Pot} = \lg K_{OH, X_{st}}^{Pot} + \Delta f(X) + (pK_{a})_{Am_{i}} - (pK_{a})_{Am_{st}} + \Delta f(k_{as})_{Cl, X_{i}}.$$
 (30)

Значения $\Delta f(X)$ могут быть рассчитаны из коэффициентов селективности ионоселективных электродов на основе высших ЧАС к соответствующим анионам, для которых фактором ионной ассоциации можно пренебречь. Далее из сопоставления коэффициентов селективности для ИСЭ на основе ЧАС и ИСЭ на основе аминов можно оценить значения $\Delta f(k_{as})$. Соответствующие данные приведены в табл. 6.

Таблица б

Анионо- обменник	lgK ^{Pot} _{Cl, Br}	$f(k_{as})_{\rm Cl, Br}$	lgK ^{Pot} _{Cl, NO3}	$f(k_{as})_{\text{Cl, NO}_3}$	lgK ^{Pot} _{Cl, ClO₄}	$f(k_{as})_{\text{Cl,ClO}_4}$
ТДДМА	1,49		2,42		5,67	
ТНОДА	1,39	=0	2,29	=0	5,48	≡0
ТДА	1,42		2,37		5,62	
H ⁺ -I	1,19	-0,24	1,94	-0,42	4,12	-1,47
H ⁺ -C-1	1,20	-0,23	1,91	-0,45	4,13	-1,46
H ⁺ -II	1,01	-0,42	1,74	-0,62	3,47	-2,12

Значения коэффициентов селективности и факторов ионной ассоциации для мембран на основе ЧАС и третичных аминов по отношению к различным анионам

Видно, что для мембран на основе третичных аминов коэффициенты селективности в ряду изученных анионов (Cl⁻, Br⁻, NO₃, ClO₄) заметно нивелированы по сравнению с коэффициентами селективности для мембран на основе ЧАС, в особенности по отношению к перхлорат-иону. Отмеченный эффект объясняется тем, что в отличие от мембран на основе ЧАС, когда ионной ассоциацией можно пренебречь, соли третичных аминов образуют с анионами ионные пары, прочность которых изменяется в ряду: Cl⁻ > Br⁻ > NO₃ > ClO₄. Таким образом, различие в липофильности анионов частично компенсируется разной прочностью образуемых ионных пар.

Из приведенных данных видно, что вклад фактора ионной ассоциации зависит не только от природы аниона, но и от природы ионофора, существенно увеличиваясь в случае H⁺-II ионофора по сравнению с H⁺-I и H⁺-C-1 ионофорами. Это свидетельствует о более сильной дифференциации прочности ионных пар, образуемых H^+ -II ионофором с анионами различного размера, что в соответствии с теорией Фуосса может быть объяснено высокой стерической доступностью пиридинового атома азота. Определенную роль, по-видимому, играет также бо́льшая способность H⁺-II ионофора к образованию водородных связей в силу значительно более высокой кислотности его протонированной формы по сравнению с ионофорами H^+ -I и H^+ -C-1. В то же время значения $f(k_{as})$ для ионофоров H⁺-I и H⁺-C-1, характеризующихся близкой стерической доступностью атома азота (в обоих случаях ближайшее окружение составляют три метиленовые группы), различаются незначительно. Следовательно, прогнозирование пределов функционирования H⁺-CЭ с использованием табулированных значений $\Delta f(k_{as})$ возможно только для H⁺-CЭ на основе ионофоров с одинаковым ближним окружением атома азота.

Возможности прогнозирования pH_{вПО} на основе уравнений (27) и (30) в рамках рассмотренного подхода иллюстрируются данными, приведенными в табл. 7. В качестве «стандартного» значения использовали pH_{вПО}, равное 1,9, экспериментально определенное для мембраны на основе H⁺-C-1 ионофора (5 масс. %, соотношение ионофор : ионообменник равно 3 : 1) на фоне 0,1 М концентрации хлорид-ионов.

Таблица 7

Havehor	Состав мембраны		Фанарый аннан	рН _{впо}	
ионофор	масс. %	соотношение	Фоновыи анион	(теор.)	(эксп.)
H ⁺ -I	5	3:1	Cl ⁻	4,2	4,2
			Br ⁻	5,4	5,2
			NO ₃	6,1	6,1
			ClO_4^-	8,3	_
H ⁺ -C-1	5	3:1	Cl-	1,9	1,9
			Br ⁻	3,1	3,1
			NO_3^-	3,8	3,7
			ClO_4^-	6,0	_
	5	5:1	Cl ⁻	1,9	2,0
	5	2:1	Cl ⁻	1,9	2,0
	1	3:1	Cl ⁻	1,9	2,1
	1	2:1	Cl ⁻	1,9	2,1
	1	5:1	Cl ⁻	1,9	2,1

Рассчитанные и экспериментальные верхние пределы функционирования H⁺-CЭ

Housdon	р <u>Состав мембраны</u> масс. % соотношение			рН _{впо}	
ионофор			Фоновыи анион	(теор.)	(эксп.)
H^+ -II	5	3:1	Cl ⁻	-0,2	1,5
			Br ⁻	1,1	2,7
			NO_3^-	1,8	3,4
			ClO_4^-	3,9	4,8

Окончание табл. 7

Видно, что для H⁺-CЭ на основе H⁺-C-1 и H⁺-I, характеризующихся одинаковым окружением атома азота, экспериментальные и теоретические значения pH_{BПO} хорошо согласуются друг с другом. В то же время для H⁺-CЭ на основе ионофора H⁺-II экспериментальные значения pH_{BПO} сильно превышают расчетные, что объясняется повышенной склонностью H⁺-II к образованию ассоциатов с анионами. При этом максимальное различие наблюдается для хлорид-иона, образующего наиболее прочные ассоциаты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате критического рассмотрения существующих теорий функционирования H^+ -СЭ на основе нейтральных переносчиков аминного характера, выполненного с привлечением экспериментальных данных по константам ионной ассоциации в фазе мембраны, подтверждена справедливость основных положений обеих теорий, согласно которым ключевыми факторами, обусловливающими пределы функционирования H^+ -СЭ, являются основность ионофора, а также липофильность и концентрация ионов солевого фона. При этом теория, предполагающая сильную ассоциацию ионных компонентов в фазе мембраны, представляется более обоснованной по сравнению с теорией полной диссоциации. На основании экспериментально обоснованного допущения о гораздо более сильной ассоциации катиона ионофора с посторонним анионом, чем с анионом ионообменника, показана независимость pH_{BПO} от концентрации и количественного соотношения электроактивных компонентов мембраны, а также наличие зависимости ДДФ от природы ионофора, что согласуется с полученными экспериментальными данными.

Впервые предложено описание верхнего и нижнего пределов обнаружения H⁺-CЭ такого типа в терминах потенциометрических коэффициентов селективности относительно анионов и катионов солевого фона. Получены количественные описания коэффициентов селективности как функций фундаментальных термодинамических характеристик соответствующих ионов, основности ионофора и его избыточной по отношению к ионообменнику концентрации в мембране. Показана возможность априорного прогнозирования нижнего и верхнего пределов обнаружения H⁺-CЭ с мембранами произвольного состава в зависимости от природы и концентрации солевого фона, исходя из коэффициента селективности к произвольному иону.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Oesch U., Brzózka Z., Xu A.* [et al.]. Design of neutral hydrogen ion carriers for solvent polymeric membrane electrodes of selected pH range // Anal. Chem. 1986. Vol. 58. P. 2285–2289.

2. Bakker E., Buhlmann P., Pretsch E. Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 1. General Characteristics // Chem. Rev. 1997. Vol. 97, № 8. P. 3083–3132.

3. *Mir M., Lugo R., Tahirbegi I. B.* [et al.]. Miniaturizable ion-selective arrays based on highly stable polymer membranes for biomedical applications // Sensors. 2014. Vol. 14. P. 11844–11854.

4. Ogle K., Baudu K., Garrigues L., Phillipe X. Localized electrochemical methods applied to cut edge corrosion // J. Electrochem. Soc. 2000. Vol. 147, № 10. P. 22852289.

5. Zdrachek E. A., Karotkaya A. G., Nazarov V. A. [et al.]. H⁺-selective microelectrodes with optimized measuring range for corrosion studies // Sens. and Act. B. 2015. Vol. 207. P. 967–975.

6. *Kreitzer M. A., Swygart D., Osborn M.* [et al.]. Extracellular H^+ fluxes from tiger salamander Müller (glial) cells measured using self-referencing H^+ -selective microelectrodes // J. NeuroPhys. 2007. Vol.118, Iss. 6. P. 3132–3143.

7. *Shabala L., Ross T., McMeekin T., Shabala S.* Non-invasive microelectrode ion flux measurements to study adaptive responses of microorganisms to the environment // FEMS Microbiol. Rev. 2006. Vol. 30. P. 472–486.

8. *Егоров В. В., Лущик Я. Ф., Новаш В. А.* Новые Н⁺-селективные электроды на основе нейтральных переносчиков аминного характера // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49, № 6. С. 620–622.

9. *Schulthess P., Shijo Y., Pham H. V.* A hydrogen ion-selective liquid-membrane electrode based on tri-*n*-dodecylamine as neutral carrier // Anal. Chim. Acta. 1981. Vol. 131. P. 111–116.

10. *Han W. S., Chung K. C., Kim M. H.* [et al.]. A hydrogen ion-selective poly(aniline) solid contact electrode based on dibenzylpyrenemethylamine ionophore for highly acidic solutions // Anal. Sci. 2004.Vol. 20. P. 1419–1422.

11. Boswell P. G., Szíjjártó C., Jurisch M. [et al.]. Fluorophilic ionophores for potentiometric pH determinations with fluorous membranes of exceptional selectivity // J. Anal. Chem. 2008.Vol. 80. P. 2084–2090.

12. *Chen X., Mousavi M., Bühlmann P.* Fluorous-phase ion-selective pH electrodes: electrode body and ionophore optimization for measurements in the physiological pH range // ACS Omega. 2020. Vol. 5, Iss. 23. P. 13621–13629.

13. *Arvand M., Ghaiuri K.* Batch and flow measurement of hydrogen ions in highly acidic media using 2-(4-methoxy phenyl) 6-(4-nitrophenyl)-4-phenyl-1,3-diazabicyclo [3.1.0]hex-3-ene as an H+-selective ionophore // Talanta. 2009. Vol. 79. P. 863–870.

14. Ansari R., Arvand M., Heydari L. The behavior of polyaniline-coated PVC membrane based on 7,16-didecyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane for pH measurements in highly acidic media // J. Anal. Chem. 2014. Vol. 69, \mathbb{N} 9. P. 875–882.

15. Bakker E., Xu A., Pretsch E. Optimum composition of neutral carrier based pH electrodes // Anal. Chim. Acta. 1994. Vol. 295, № 3. P. 253–262.

16. *Chao P., Ammann D., Oesch U., Simon W.* [et al.]. Extra- and intracellular hydrogen ion-selective microelectrode based on neutral carriers with extended pH response range in acid media // Pflügers Arch. 1988. Vol. 411. P. 216–219.

17. Cosofret V. V., Nahir T. M., Lindner E., Buck R. P. New neutral-carrier based H⁺ selective membrane electrodes // J. Electroanal. Chem. 1992. Vol. 327. P. 137–146.

18. *Yuan R., Chai Y. Q., Yu R. Q.* Poly(viny1 chloride) matrix membrane pH electrode based on 4,4'-Bis[(N,N-dialkylamino)methyl]azobenzene with a wide linear pH response range // Analyst. 1992. Vol. 117. P. 1891–1893.

19. *Chojnacki J., Biernat J. F.* Application of azoles as neutral carriers in liquid membrane ion-selective pH electrodes // J. Electroanal. Chem. 1990. Vol. 217. P. 159–164.

20. *Egorov V. V., Sin'kevich Yu. V.* pH-ISEs with an expanded measuring range based on calix[4]arenes: specific features of the behavior and description of the electrode response // Talanta. 1999. Vol. 48. P. 23–38.

21. *Liu X. J., Peng B., Fang L., Qin Y.* Potentiometric liquid membrane pH sensors based on calix[4]-aza-crowns // Sensors and Actuators B. 2007. Vol. 125. P. 656–663.

22. Егоров В. В., Лущик Я. Ф., Овсянникова Т. А. [и др.]. Пленочные ОН⁻селективные электроды на основе каликс[4] аренов // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52, № 3. С. 292–296.

23. Fouskaki M., Gimisis T., Chaniotakis N. A. Picolinamide residue-based hydrogenselective ISEs for the potentiometric measurement of subzero pH values // Electroanalysis. 2002. Vol. 14, N $^{\circ}$ 9. P. 593–598.

24. *Lutov V. M., Mikhelson K. N.* A new pH sensor with a PVC membrane: analytical evaluation and mechanistic aspects // Sensors and Actuators B. 1994. Vol. 18–19. P. 400–403.

25. Egorov V. V., Lushchik Ya. F. H^+ -selective electrodes based on neutral carriers: specific features in behavior and quantitative description of the electrode response // Talanta. 1990. Vol. 37, No 5. P. 461–469.

26. *Егоров В. В., Лущик Я. Ф.* О причинах нарушения в щелочных средах водородной функции Н⁺-селективных электродов на основе нейтральных переносчиков // Электрохимия. 1988. Т. 24, № 7. С. 983–987.

27. *Егоров В. В., Лущик Я. Ф., Синькевич Ю. В.* Ионоселективные электроды по ионам H⁺ на основе нейтральных переносчиков аминного характера: простое количественное описание пределов функционирования // Электрохимия. 1998. Т. 34, № 12. С. 1476–1484.

28. Лещев С. М., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л. Определение микропримесей высших аминов в высших четвертичных аммониевых солях // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34, № 11. С. 2244–2247.

29. *Никольский Б. П.* Теория стеклянного электрода // Журн. физ. химии. 1937. Т. 10, № 1/3. С. 495–503.

30. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии : 2-е изд. М. : Химия, 1965.

31. *Bakker E.* Determination of unbiased selectivity coefficients of neutral carrier-based cation-selective electrodes // Analytical Chemistry. 1997. Vol. 69, № 6. P. 1061–1069.

32. Peshkova M. A., Korobeynikov A. I., Mikhelson K. N. Estimation of ion-site association constants in ion-selective electrode membranes by modified segmented sandwich membrane method // Electrochim. Acta. 2008. Vol. 53, N 19. P. 5819–5826.

33. *Egorov V. V., Lyaskovski P. L., Il'inchik I. V.* [et al.]. Estimation of ion-pairing constants in plasticized poly(vinylchloride) membranes using segmented sandwich membrane technique // Electroanalysis. 2009. Vol. 21, № 17–18. P. 2061–2070.

34. Witschonke C. K., Kraus C. A. Properties of electrolytic solutions. XXIX. The conductance of some electrolytes in nitrobenzene at 25° // J. Amer. Chem. Soc. 1947. Vol. 69, No 10. P. 2472–2481.

35. Альберт А., Сержант Е. Константы ионизации кислот и оснований. М. : Химия, 1964.

36. *In:* FlukaChemica. Selectophore[®]. Ionophores. Membranes. Mini-ISE. Fluka Chemie AG, Buchs, Switzerland, 1996.

37. *Perrin D. D., Dempsey B., Serjeant E. P.* pKa prediction for organic acids and bases // Springer Science + Business Media B. V. 1981.

38. Buck R. P., Lindner E. Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes // Pure Appl. Chem. 1994. Vol. 66. P. 2527–2536.

Поступила в редакцию 20.05.2021