

УДК 543.257.2

В.В. ЕГОРОВ, В.А. НАЗАРОВ, С.Ф. СВИРЩЕВСКИЙ

РАСЧЕТ ПО ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ДАННЫМ ЛИГАНДНЫХ ЧИСЕЛ И УСЛОВНЫХ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ГЕПТИЛОВОГО ЭФИРА п-ТРИФТОРАЦЕТИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ С РАЗЛИЧНЫМИ АНИОНАМИ

An experimental approach and a theoretical model for determination of ligand numbers and conditional complex stability constants of ions with neutral carrier from potentiometric data are proposed. Theoretical selectivity coefficients of sulfate-selective electrodes against some foreign anions were calculated from the obtained complex-forming parameters. Calculated selectivity coefficients are in good agreement with experimental ones.

Селективность - одна из важнейших характеристик ионоселективных электродов (ИСЭ), во многом определяющая их применимость на практике. Однако установление коэффициентов селективности сопряжено с рядом трудностей: их величины, которые находят по рекомендуемым ИЮПАК методикам [1], часто не являются константами и зависят от конкретных условий определения. Лишь когда определяемый и мешающий ионы проявляют нернстовский наклон, можно корректно определить коэффициент селективности [2], который будет величиной постоянной для мембраны ИСЭ заданного состава. В этом случае на основании значений

$$K_{ij}^{pot}$$

K_{ij}^{pot} можно предсказать отклик в смешанном растворе, содержащем исследуемые анионы, в соответствии с уравнением Никольского. Однако, используя эти данные, невозможно предсказать селективность для мембраны с теми же самыми компонентами, но в другом соотношении, как и напрямую получить информацию о прочности связывания ионофора с исследуемыми ионами, что представляло бы огромный интерес для выработки стратегии дизайна новых электроактивных веществ. Это связано с тем, что значения K_{ij}^{pot} характеризуют только относительную эффективность взаимодействия ионофора с определяемым и посторонним ионами и не несут никакой информации об абсолютных значениях констант взаимодействия, так же как и о стехиометрии комплексов ионофор - ион. Поэтому большое внимание уделяется разработке методов, позволяющих непосредственно определить эффективность связывания иона данным ионофором. Впервые формальные константы комплексообразования были оценены с использованием оптодов [3]. Эффективность взаимодействия ион - ионофор также может быть изучена методом ЯМР [4] и методом масс-спектропии [5, 6]. В настоящем в потенциометрии для оценки параметров взаимодействия ион - ионофор применяют метод референтного иона [7-9] и метод бислойных мембран [10-12].

В предыдущих работах [13-15] нами был описан сульфат-селективный электрод на основе композиций высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС) с нейтральным переносчиком анионов - гептиловым эфиром *n*-трифтор-ацетилбензойной кислоты (ГЭ). Было установлено, что селективность SO_4^{2-} -СЭ зависит как от концентрации ГЭ, так и от природы катиона ЧАС.

Поэтому представляет интерес оценка параметров внутримембранных взаимодействий ионов сульфата, оксалата, а также ряда однозарядных анионов с молекулами этого нейтрального переносчика.

Экспериментальная часть

Реагенты. В работе использовали реагенты: поливинилхлорид (ПВХ), тетрагидрофуран (ТГФ), а также пластификатор бис(2-этилгексил)себацат (БЭГС) - производства Fluka A.G. Анионообменники - (*трис*-2,3,4-додецилокси)бензилтриметиламмоний хлорид (триметильная ЧАС, ТМ), (*трис*-2,3,4-додецилокси)бензилдиметиламмоний хлорид (диметильная ЧАС, ДМ), (*трис*-2,3,4-додецилокси)бензилдиоктилметиламмоний хлорид (монометильная ЧАС, ММ) - были синтезированы и очищены согласно методике, описанной в [16]. Также был использован анионообменник со всеми четырьмя длинноцепочечными заместителями - тринилоктадециламмоний хлорид (ТНОДА), полученный и очищенный согласно [17]. ГЭ был получен и очищен согласно методике [18]. Неорганические соли, используемые для приготовления растворов, соответствовали марке ч. д. а.

Подготовка электродов и потенциметрические измерения. Для приготовления мембраны электрода взвешенные с точностью до одной тысячной грамма ПВХ, пластификатор, анионообменник и нейтральный переносчик вносили в стеклянный бюкс и перемешивали в течение 10÷15 мин. После этого к смеси прибавляли ТГФ в соотношении масса ПВХ, г: объем ТГФ, мл = 1 : 15 и смесь перемешивали еще 3÷4 ч. Приготовленный раствор выливали на стеклянную подложку, ограниченную стеклянным кольцом заданного диаметра, и оставляли до полного испарения растворителя. Из полученной пленки толщиной 0,5-0,6 мм вырезали диск диаметром 12 мм и приклеивали к торцевой части цилиндрического ПВХ-корпуса. Электрод вымачивали в 0,1 М растворе NaCl в течение суток. Непосредственно перед измерениями в электрод заливали внутренний раствор сравнения: 0,01 моль/л NaCl и 0,001 моль/л NaClO₄. В качестве электрода сравнения применяли хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.1. Для измерения pH растворов использовали стеклянный электрод ЭСП-43-07, а для регистрации потенциала исследуемой электрохимической ячейки - иономер И-130. Измерения проводили при температуре окружающей среды 20±2 °С. Все растворы (кроме раствора оксалата) доводили до pH ≈ 3 фосфорной кислотой для подавления мешающего влияния карбонат-иона и обеспечения стабильности и воспроизводимости потенциала. Раствор оксалата доводили до pH≈4,5, чтобы добиться преобладания доли двухзарядной формы аниона ($pK_2(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=4,27$ [19]). Коэффициенты селективности определяли модифицированным методом отдельных растворов согласно [20].

Результаты и их обсуждение

Константы комплексообразования и стехиометрию комплексов ионофора с изучаемыми ионами определяли методом референтного иона [7-9]. Необходимым условием использования данного метода является наличие иона, не взаимодействующего с молекулами ионофора, в нашем случае - с молекулами ГЭ. На основании работ по экстракции [21, 22] было найдено, что пикрат и перхлорат не образуют комплексов с ГЭ, что позволяет использовать их в качестве реперных ионов для исследования процессов комплексообразования ГЭ с другими анионами. Более предпочтительным в этом плане является перхлорат, поскольку пикрат из-за весьма высокой липофильности способен экстрагироваться в мембрану по механизму коэкстракции, изменяя ее свойства.

Ион перхлората вводили в состав внутреннего раствора сравнения. Благодаря высокой липофильности потенциалопределяющим ионом с внутренней стороны мембраны в этом случае является перхлорат, а поскольку он не образует комплексов с ГЭ, то межфазовый потенциал на внутренней границе постоянен независимо от содержания ГЭ в мембране, с внешней стороны мембраны - исследуемый в данный момент анион. Следовательно, э. д. с. зависит только от межфазового потенциала E на внешней границе:

$$E = \text{const} + E_x^0 + \frac{\ominus}{z_x} \lg \frac{a'_x}{a_x},$$

где const включает в себя потенциалы внутреннего и внешнего электродов сравнения, а также межфазовый потенциал на внутренней границе мембраны; E_x^0 - стандартный потенциал исследуемого иона, соответствующий $a'_x = \bar{a}'_x$.

Если активность a'_x в исследуемом растворе постоянна, то э. д. с. зависит только от активности данного иона в фазе мембраны. Полагая значения коэффициентов активности в фазе мембраны постоянными, получаем

$$E = \text{const}' - \frac{\ominus}{z_x} \lg c'_x.$$

Таким образом, измеряя э. д. с. как функцию концентрации ГЭ в мембране, можно определить изменение степени связанности соответствующего аниона (по сравнению с мембраной, не содержащей ГЭ):

$$\alpha = \frac{(\bar{c}_x)_0}{c_x} = 10^{\frac{[E_x - (E_x)_0] z_x}{\ominus}}, \quad (1)$$

где $(E_x)_0$, $(\bar{c}_x)_0$ - значения э. д. с. и концентрации свободных ионов x^- соответственно для мембраны, не содержащей ГЭ. Установив значения α при различном содержании ГЭ в мембране, можно оценить характеристики процессов комплексообразования.

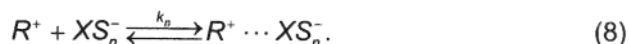
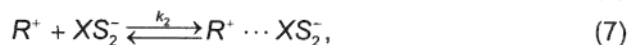
Рассмотрим процессы, протекающие в пластифицированной ПВХ-мембране, в случае сильной ассоциации ее ионных компонентов. Предположение о сильной ассоциации следует из анализа уравнения Айгена - Денисона - Рамзи - Фуосса [23], которое при $t = 20^\circ\text{C}$ имеет вид

$$\lg k_{\text{ass}} = -2,598 + 3 \lg a + 247,5 \cdot \frac{|z_A z_K|}{\epsilon \cdot a},$$

где ϵ диэлектрическая проницаемость растворителя, a - параметр ближайшего подхода между ионами (в ангстремах), z_A и z_K - зарядные числа ассоциирующих аниона и катиона. С учетом того, что параметр ближайшего подхода обычно составляет 4-8 А, а диэлектрическая проницаемость ПВХ-мембран, пластифицированных диалкиловыми эфирами дикарбоновых кислот, $\epsilon \approx 4 \div 6$, значение константы ассоциации k_{ass} находится в диапазоне $10^{10} \div 10^{15}$, т. е. доля ионных ассоциатов в мембране при концентрации ионообменника $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л высока.

Однозарядные анионы. Если исследуемый противоион - однозарядный, то в приближении модели идеально ассоциированного раствора (когда происходит образование ионных пар, но не образуются агрегаты более сложного состава) внутримембранные равновесия могут быть описаны следующими уравнениями:





В случае, когда концентрацией ионов по сравнению с концентрацией ионных ассоциатов можно пренебречь, в отсутствие нейтрального переносчика концентрация свободного однозарядного аниона в мембране описывается уравнением

$$\overline{c_{X^-}}_0 = \sqrt{\frac{C_R^{\text{общ}}}{k_0}}, \quad \text{где } k_0 - \text{ константа равновесия процесса}$$

ассоциации.

В мембранах, содержащих нейтральный переносчик, концентрация свободного аниона в общем случае является достаточно сложной функцией ступенчатых констант комплексообразования, соответствующих констант ионной ассоциации, а также концентрации нейтрального переносчика и жидкого ионообменника (см. уравнения (2) - (8)). Однако, если концентрация нейтрального переносчика достаточно высока (а именно такие мембраны представляют наибольший практический интерес), в мембране преобладают комплексы с предельным лигандным числом $R^+ \cdots XS_n^-$. В этом случае концентрации анионных частиц описываются уравнениями

$$\overline{c_{X^-}} = \frac{C_{R^+ \cdots X^-}}{k_0 \cdot C_{R^+}}, \quad (9)$$

$$\overline{c_{XS_n^-}} = \frac{C_{R^+ \cdots XS_n^-}}{k_n \cdot C_{R^+}}. \quad (10)$$

Из (9) и (10), а также из условия электронейтральности

$$\overline{C_{R^+}} = \overline{c_{X^-}} + \overline{c_{XS_n^-}} \quad (11)$$

следует

$$\overline{C_{R^+}} = \sqrt{\frac{C_{R^+ \cdots X^-}}{k_0} + \frac{C_{R^+ \cdots XS_n^-}}{k_n}}. \quad (12)$$

Учитывая, что $\overline{c_{XS_n^-}} = \overline{c_{X^-}} \cdot \beta_n \cdot \overline{c_S}^n$, из (11) и (12) получаем

$$\overline{c_{X^-}} = \frac{\sqrt{\frac{C_{R^+ \cdots X^-}}{k_0} + \frac{C_{R^+ \cdots XS_n^-}}{k_n}}}{1 + \beta_n \cdot \overline{c_S}^n}. \quad (13)$$

В результате параметр α определяется уравнением

$$\alpha \equiv \frac{(\overline{c_{X^-}})_0}{\overline{c_{X^-}}} = (1 + \beta_n \cdot \overline{c_S}^n) \cdot \frac{\sqrt{\frac{C_R^{\text{общ}}}{k_0}}}{\sqrt{\frac{C_{R^+ \cdots X^-}}{k_0} + \frac{C_{R^+ \cdots XS_n^-}}{k_n}}}. \quad (14)$$

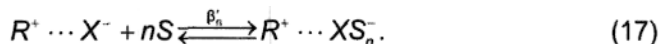
Полагая, что равновесие процесса комплексообразования сильно смещено вправо, так что выполняются условия $\beta_n \cdot \overline{c_S}^n \gg 1$ и $\overline{C_{R^+ X^-}} \ll \overline{C_{R^+ \cdots XS_n^-}} \approx \overline{C_R^{\text{общ}}}$ и учитывая, что, исходя из размеров свободного и закомплексованного анионов, $k_n < k_0$, уравнение (14) сводится к следующему простому соотношению:

$$\alpha = \sqrt{\frac{k_n}{k_0}} \beta_n \cdot \overline{c_s}^{-n} \quad (15)$$

Множитель перед $\overline{c_s}^{-n}$ можно рассматривать как условную константу комплексообразования в сильно ассоциированной системе

$$\sqrt{\frac{k_n}{k_0}} \beta_n \equiv \beta'_n \quad (16)$$

Физический смысл экспериментально определяемой условной константы β'_n становится понятным, если рассмотреть альтернативный описываемому уравнениями (4) и (8) путь образования ионного ассоциата $R^+ \cdots X S_n^-$:

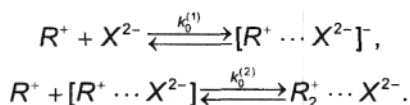


Из уравнений (4), (5), (8), (17) следует, что константы β_n и β'_n , характеризующие процессы взаимодействия нейтрального переносчика со свободным анионом X^n и ионным ассоциатом $R^+ \cdots X^-$ соответственно, связаны соотношением

$$\beta'_n = \beta_n \cdot \frac{k_n}{k_0} \quad (18)$$

Из (16) и (18) получаем $\beta'_n = \sqrt{\beta_n \cdot \beta'_n}$, т. е. в случае сильной ионной ассоциации экспериментально определяемая условная константа комплексообразования нейтрального переносчика с однозарядными анионами β'_n равна среднему геометрическому констант β_n и β'_n

Двухзарядные анионы. Рассмотрим процессы комплексообразования в сильно ассоциированной системе с участием двухзарядных анионов. В отсутствие нейтрального переносчика в мембране имеют место следующие равновесия:



При этом концентрация свободного аниона X^{2-} описывается уравнением

$$\overline{c_{X^{2-}}} = \frac{c_{[R^+ \cdots X^{2-}]^-}}{k_0^{(1)} \cdot \overline{c_{R^+}}} \quad (19)$$

В соответствии с условием электронейтральности имеем

$$\overline{c_{R^+}} = \overline{c_{[R^+ \cdots X^{2-}]^-}} + 2\overline{c_{X^{2-}}} \quad (20)$$

Однако, поскольку в сильно ассоциированной системе $\overline{c_{R_2^+ \cdots X^{2-}}} \gg \overline{c_{[R^+ \cdots X^{2-}]^-}}$ и, кроме того, согласно теории Фуосса [23] $k_0^{(1)} \gg k_0^{(2)}$, то выполняется соотношение $\overline{c_{X^{2-}}} \ll \overline{c_{[R^+ \cdots X^{2-}]^-}}$. Поэтому последним слагаемым в уравнении (20) можно пренебречь. В итоге получаем

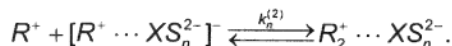
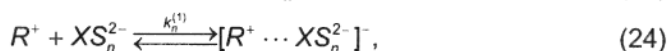
$$\overline{c_{R^+}} = \overline{c_{[R^+ \cdots X^{2-}]^-}} \quad (21)$$

Подстановка (21) в (19) приводит к следующему выражению для концентрации свободного двухзарядного аниона:

$$(\overline{c_{X^{2-}}})_0 = \frac{1}{k_0^{(1)}} \quad (22)$$

В мембране, содержащей нейтральный переносчик в достаточно большом по сравнению с ионообменником количестве, практически весь ионообмен-

ник присутствует в форме ионного ассоциата $R_2^+ \cdots XS_n^{2-}$. При этом протекают следующие процессы:



Концентрацию свободного аниона X^{2-} можно найти из уравнения

$$\overline{c_{X^{2-}}} = \frac{\overline{c_{XS_n^{2-}}}}{c_S^n \cdot \beta_n}, \quad (25)$$

где

$$\overline{c_{XS_n^{2-}}} = \frac{\overline{c_{[R^+ \cdots XS_n^{2-}]}}}{k_n^{(1)} \cdot c_{R^+}}. \quad (26)$$

В данном случае условие электронейтральности описывается уравнением

$$\overline{c_{R^+}} = \overline{c_{[R^+ \cdots XS_n^{2-}]}} + 2\overline{c_{XS_n^{2-}}} + \overline{c_{[R^+ \cdots X^{2-}]}} + 2\overline{c_{X^{2-}}}.$$

Однако по аналогии с уже рассмотренным случаем в отсутствие нейтрального переносчика выполняется соотношение $\overline{c_{[R^+ \cdots XS_n^{2-}]}} \gg \overline{c_{XS_n^{2-}}}$. Кроме того, при достаточном избытке нейтрального переносчика справедливы соотношения $\overline{c_{[R^+ \cdots XS_n^{2-}]}} \gg \overline{c_{[R^+ \cdots X^{2-}]}} \gg \overline{c_{X^{2-}}}$. Поэтому в первом приближении условие электронейтральности сводится к следующему простому выражению:

$$\overline{c_{R^+}} = \overline{c_{[R^+ \cdots XS_n^{2-}]}}. \quad (27)$$

Подставляя (27) в (26) и далее в (25), получаем

$$\overline{c_{X^{2-}}} = \frac{1}{k_n^{(1)} \cdot c_S^n \cdot \beta_n}. \quad (28)$$

Из (28) и (22) следует

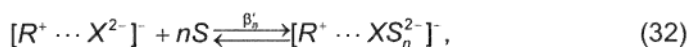
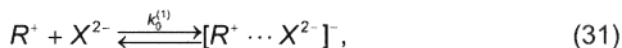
$$\alpha \equiv \frac{(\overline{c_{X^{2-}}})_0}{\overline{c_{X^{2-}}}} = \frac{k_n^{(1)}}{k_0^{(1)}} \beta_n \cdot \overline{c_S}^{-n}. \quad (29)$$

По аналогии с рассмотренным случаем для однозарядных анионов произведение $\frac{k_n^{(1)}}{k_0^{(1)}} \beta_n$ можно принять за условную константу комплексообразования в ассоциированной системе

$$\beta_n^* \equiv \frac{k_n^{(1)}}{k_0^{(1)}} \beta_n, \quad (30)$$

где $k_0^{(1)}$, $k_n^{(1)}$ - первые константы ассоциации свободного и закомплексованного анионов X^{2-} и XS_n^{2-} соответственно с катионом R^+

Если рассмотреть альтернативный по сравнению с описываемым уравнениями (23) и (24) путь образования частично диссоциированного ионного ассоциата $\overline{c_{[R^+ \cdots XS_n^{2-}]}}$



то из сопоставления уравнений (23), (24) и (31), (32) следует

$$\beta_n^* \equiv \frac{k_n^{(1)}}{k_0^{(1)}} \beta_n.$$

Таким образом, в случае двухзарядных анионов экспериментально определяемая условная константа комплексообразования β'_n (см. уравнение (30)) фактически представляет собой константу равновесия процесса взаимодействия частично диссоциированного ионного ассоциата $[R^+ \cdots X^{2-}]^-$ с нейтральным переносчиком

$$\beta'_n = \beta'_n.$$

Логарифмируя уравнения (15) и (29) и учитывая (16) и (30), приходим к единому виду зависимости параметра α от концентрации нейтрального переносчика для одно- и двухзарядных анионов:

$$\lg \alpha = n \lg \bar{c}_s + \lg \beta'_n. \quad (33)$$

Из (33) следует, что тангенс угла наклона зависимости $\lg \alpha - \lg \bar{c}_s$ равен лигандному числу, а отрезок, отсекаемый по оси ординат, - логарифму условной константы комплексообразования.

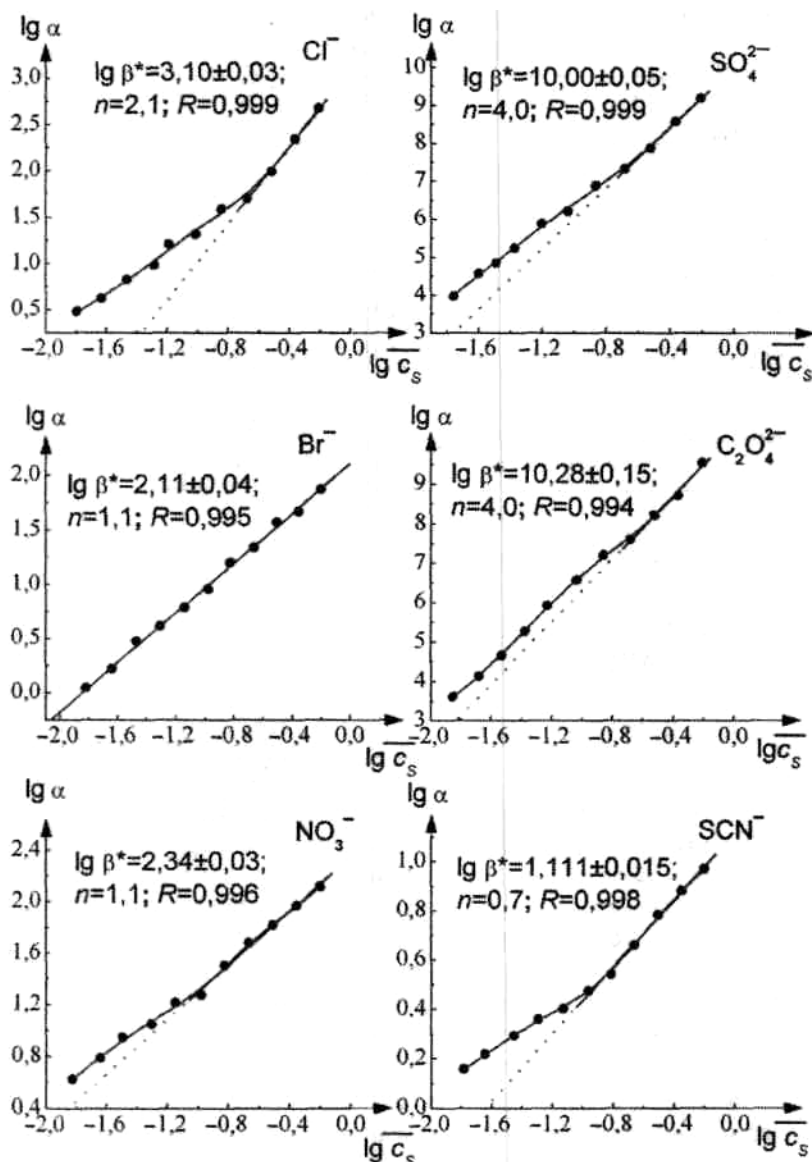


Рис. 1. Зависимость логарифма параметра α от равновесной концентрации ГЭ в мембранах, содержащих ТНОДА (0,01 моль/л) в качестве ионообменника. Пластификатор – БЭГС (коэффициент корреляции R указан для линейного участка зависимости)

Типичные зависимости $\lg \alpha - \lg c_s$ для различных анионов приведены на рис. 1. Значения равновесной концентрации нейтрального переносчика рассчитывали из общей его концентрации и концентрации ионообменника с учетом лигандного числа, предварительно оцененного из тангенса угла наклонов аналогичных зависимостей, построенных в координатах $\lg \alpha - \lg c_s^{\text{общ}}$ в области высоких концентраций нейтрального переносчика, когда уменьшением его концентрации за счет связывания в комплекс с анионом в первом приближении можно пренебречь. Значения предельных лигандных чисел и условных констант комплексообразования для всех изученных анионов в мембранах, отличающихся природой ионообменника (ТНОДА, ММ, ДМ, ТМ), приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Предельные лигандные числа, рассчитанные из зависимости $\lg \alpha - \lg c_s^{\text{общ}}$ для мембран на основе различных ионообменников

Ион / ЧАС	Лигандные числа, л			
	ТНОДА	ММ	ДМ	ТМ
SO ₄ ²⁻	4,0	3,8	4,1	4,1
C ₂ O ₄ ²⁻	4,0	3,8	3,9	4,0
Cl ⁻	2,1	1,9	1,1	1,1
Br ⁻	1,1	1,1	1,0	0,9
NO ₃ ⁻	1,1	0,9	1,1	1,0
SCN ⁻	0,7	0,5	0,4	0,7

Таблица 2

Логарифмы условных констант комплексообразования ГЭ с анионами в мембранах на основе различных ионообменников

Ион / ЧАС	lg β _с			
	ТНОДА	ММ	ДМ	ТМ
SO ₄ ²⁻	10,00±0,05	9,87±0,13	6,65±0,06	6,39±0,18
C ₂ O ₄ ²⁻	10,28±0,15	10,00±0,3	6,7±0,2	6,18±0,13
Cl ⁻	3,10±0,03	2,94±0,09	2,06±0,10	1,73±0,09
Br ⁻	2,11±0,04	2,05±0,05	1,64±0,02	1,10±0,07
NO ₃ ⁻	2,34±0,03	2,22±0,02	1,85±0,07	1,60±0,07
SCN ⁻	1,11±0,015	1,11±0,03	0,847±0,015	0,766±0,019

Из табл. 1 видно, что лигандные числа в целом не зависят от природы ЧАС и составляют: 4 - для ионов сульфата и оксалата, 1 - для ионов брома и нитрата и около 0,5 - для роданида. Только для хлорида в случае ТНОДА и ММ лигандное число равно 2, тогда как в случае ДМ и ТМ - 1. В то же время значения условных констант комплексообразования существенно зависят от природы ионообменника, закономерно уменьшаясь по мере улучшения стерической доступности обменного центра в ряду: ТНОДА >> ММ > ДМ > ТМ. Наблюдаемый эффект качественно согласуется с прогнозируемым уменьшением соотношения констант ассоциации k_n/k₀ в данном ряду ионообменников, а также отчасти может быть обусловлен агрегацией солей стерически доступных ионообменников ДМ и ТМ с незакомплексованными анионами. Очевидно, что в последнем случае влияние нейтрального переносчика на активность свободных анионов в мембране будет не столь велико, как в случае идеально ассоциированных ЧАС, поскольку

даже в отсутствие нейтрального переносчика активность свободных анионов достаточно низкая, что отражается в уменьшении значений α и β_n^* . Однако даже в том случае, когда полученные значения β_n^* не имеют строго определенного физического смысла, они являются интегральными характеристиками эффективности взаимодействия нейтрального переносчика с соответствующими анионами в изученных мембранах на основе различных анионообменников, позволяющими оценить изменение концентрации свободных анионов в присутствии нейтрального переносчика.

Согласно [24] одним из основных факторов, определяющих селективность ИСЭ, является относительная степень связанности основного и мешающего ионов с компонентами мембраны:

$$K_g^{pot} = \frac{k_j^{z_j/z_i} \cdot \bar{c}_i}{k_i \cdot \bar{c}_j^{z_j/z_i}}, \quad (34)$$

где k_i, k_j - «индивидуальные коэффициенты распределения» ионов i и j (понятие, введенное Эйзенманом [25]), зависящие только от стандартных свободных энергий гидратации и сольватации ионов, а \bar{c}_i и \bar{c}_j - концентрации «свободных» (не связанных в ионные ассоциаты с ионообменником либо в комплексы с нейтральным переносчиком) ионов i и j в мембране при условии, что все обменные центры заняты только ионами i или только ионами j . Поскольку же соотношение концентраций свободных анионов в отсутствие и в присутствии нейтрального переносчика, характеризуемое параметром α , непосредственно определяется значениями β_n^* и n , знание этих параметров позволяет осуществить прогнозирование зависимости се-

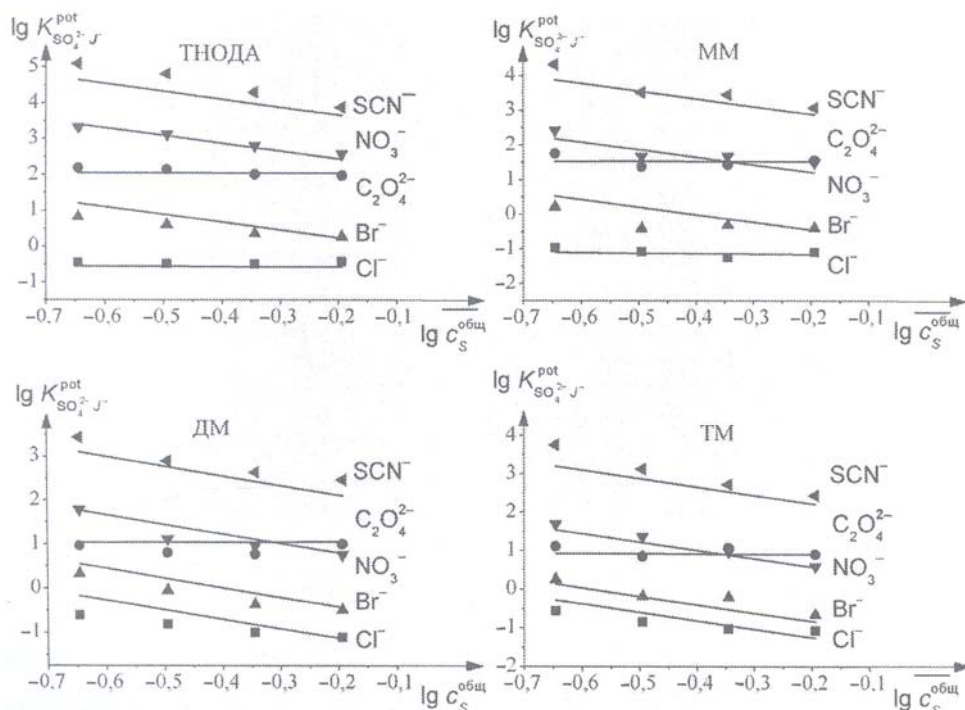


Рис. 2. Сравнение теоретически рассчитанных (прямая) и экспериментальных (символы) значений $\lg K_{SO_4^{2-}, J}^{pot}$ при высоких концентрациях нейтрального переносчика для мембран на основе различных ионообменников

лективности ИСЭ от концентрации нейтрального переносчика для любой пары анионов. Исходя из уравнения (34) и с учетом выражений (1), (15), (16) и (29), (30) для α , получаем

$$(K_{ij}^{\text{pot}})_S / (K_{ij}^{\text{pot}})_0 = \frac{\bar{c}_i}{(\bar{c}_i)_0} \cdot \frac{(\bar{c}_j)^{z_i/z_j}}{(\bar{c}_j)^{z_i/z_j}} = \frac{(\alpha_j)^{z_i/z_j}}{\alpha_i} = \frac{(\beta_j^*)^{z_i/z_j} \cdot (\bar{c}_{S_j})^{n_j \cdot z_i/z_j}}{(\beta_i^*) \cdot \bar{c}_{S_i}^{n_i}}, \quad (35)$$

где n_i, n_j - лигандные числа ионов i и j , $(K_{ij}^{\text{pot}})_S, (K_{ij}^{\text{pot}})_0$ - значения коэффициентов селективности в мембране, содержащей нейтральный переносчик, и в «чисто ионообменной» мембране соответственно. На рис. 2 сопоставлены экспериментально определенные и рассчитанные по уравнению (35) коэффициенты селективности сульфат-селективных электродов по отношению к различным анионам. Видно, что экспериментальные и расчетные данные в целом хорошо согласуются (в большинстве случаев $\Delta \lg K_{ij}^{\text{pot}}$ не превышает 0,3), что свидетельствует о хорошей прогностической способности предложенного теоретического подхода.

1. Umezawa Y., Buhlmann P., Umezawa K. et al. // Pure Appl. Chem. 2000. Vol. 72. P. 1851.
2. Bakker E. // Anal. Chem. 1997. Vol. 69. P. 1061.
3. Bakker E., Wilier M., Lerchi M. et al. // Jbid. 1994. Vol. 66. P. 516.
4. Badr I.H.A., Diaz M., Hawthorne M.F., Bachas L.G. // Jbid. 1999. Vol. 71. P. 1371.
5. Brodbelt J.S. // Int J. Mass Spectrom. 2000. Vol. 200. P. 57.
6. Kempen E.C., Brodbelt J.S., Bartsch R.A. et al. // Anal. Chem. 2001. Vol. 73. P. 384.
7. Bakker E., Pretsch E. // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144. P. 125.
8. Bakker E., Pretsch E. // Anal. Chem. 1998. Vol. 70. P. 295.
9. Ceresa A., Pretsch E. // Anal. Chim. Acta. 1999. Vol. 395. P. 41.
10. Mi Y., Bakker E. // Anal. Chem. 1999. Vol. 71. P. 5279.
11. Qin Y., Mi Y., Bakker E. // Anal. Chim. Acta. 2000. Vol. 421. P. 207.
12. Bakker E., Pretsch E. // Anal. Chem. 1998. Vol. 70. P. 295.
13. Егоров В.В., Назаров В.А., Окаев Е. Б. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2005. № 3. С 9.
14. Егоров В.В., Назаров В.А., Окаев Е. Б., Павлова Т. Е. // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. С 416.
15. Lomako S.V., Astapovich R.I., Nozdrin-Plotnitskaya O.V. et al. // Anal. Chim. Acta. 2006. Vol. 562. P. 216.
16. Окаев Е.Б. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2005. № 1. С. 52.
17. Вейганд-Хильгетаг // Методы эксперимента в органической химии. М., 1968. С. 423.
18. Синтезы фторорганических соединений. М., 1977.
19. Лурье Ю.Ю. // Справочник по аналитической химии. М., 1989.
20. Bakker E., Pretsch E., Buhlmann P. // Anal. Chem. 2000. Vol. 72. P. 1127.
21. Помеленок Е.В. Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на селективность анионообменной экстракции: Дис. ... канд. хим. наук. Мн., 2004.
22. Подтероб А. П. Экстракция замещенных бензоат-анионов высшими четвертичными аммониевыми солями и ее аналитическое применение: Дис. ... канд. хим. наук. Мн., 1997.
23. Гордон Дж. // Органическая химия растворов электролитов. М., 1979.
24. Schaller U., Bakker E., Spichiger U.E., Pretsch E. // Anal. Chem. 1994. Vol. 66. P. 391.
25. Sandblom J., Eisenman G., Walker J.L. // J. Phys. Chem. 1967. Vol. 71. P. 3862.

Поступила в редакцию 12.03.07.

Владимир Владимирович Егоров - доктор химических наук, старший научный сотрудник, заведующий сектором ионометрии и химической метрологии НИИФХП БГУ.

Валентин Александрович Назаров - младший научный сотрудник сектора ионометрии и химической метрологии НИИФХП БГУ.

Сергей Францевич Свищевский - студент 5-го курса химического факультета.