

УДК 543.257.2

*Ю.В. Матвейчук***СЕЛЕНАТ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ СО СТЕРИЧЕСКИ ДОСТУПНЫМ ОБМЕННЫМ ЦЕНТРОМ****Белорусский государственный университет, г. Минск, Республика Беларусь**

Разработан новый пленочный селенат-селективный электрод. Мембрана электрода в качестве электродоактивного компонента содержит 3,4,5-трис(додецилокси)-бензил-тетраоксиэтилтриметиламмония хлорид (5 мас.%), поливинилхлорид – полимерная матрица (33 мас.%), 1-бромнафталин – пластификатор (42 мас.%), гептиловый эфир *n*-трифторацетилбензойной кислоты – сольватирующая добавка (20 мас.%). Электрод имеет широкий линейный диапазон – $2 \cdot 10^{-6}$ – 10^{-2} моль/л Na_2SeO_4 ; наклон электродной функции $26,0 \pm 0,3$ мВ/декада; нижний предел обнаружения $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л Na_2SeO_4 ; рабочий диапазон pH 2,15–6,3; дрейф потенциала 0,9 мВ/ч; время отклика от 15 до 90 с (в зависимости от концентрации (активности) SeO_4^{2-} -ионов). Электрод проявляет селективность к SeO_4^{2-} -ионам в присутствии хлорид-, бромид-, сульфат- и других ионов; время жизни 1 месяц. Разработанный электрод тестировали на модельных растворах методом «введено-найдено» в варианте градуировочного графика и метода ограничивающих растворов, а также использовали для определения селена в бразильских орехах. В качестве референтного метода использовали определение селенат-ионов методом капиллярного электрофореза.

Ключевые слова: селенат-селективный электрод, четвертичная аммониевая соль, гептиловый эфир *n*-трифторацетилбензойной кислоты, бразильский орех.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-125-4-80-88**Введение**

Селен является необходимым микроэлементом для растений, животных и человека. В природе селен встречается, в основном, в виде селенидов, элементарного селена, селенитов и селенатов. Элементарный селен и большинство селенидов имеют невысокую токсичность из-за их низкой биодоступности, тогда как селениты и селенаты токсичны и по действию аналогичны мышьяку. Предельно допустимая концентрация валовых форм селена в питьевой воде составляет 0,01 мг/л. Недостаток селена в организме приводит к развитию сердечно-сосудистых и опухолевых заболеваний. Биологическая роль селена связана, главным образом, с антиоксидантным действием. Он входит в состав глутатионпероксидазы.

Для определения селена используются следующие методы: атомно-абсорбционная спектроскопия, газожидкостная и ионная хромато-

графия, инверсионная вольтамперометрия, кинетический, флуоресцентный, фотометрический анализ, хромато-масс-спектрометрия и др. [1–3]. Указанные методы хотя и имеют чувствительность на уровне 10^{-6} – 10^{-5} мг/л, однако прямое определение селена ими в сложных по составу объектах часто оказывается малоэффективным. Относительная погрешность определения при следовом содержании искомого анализа составляет около 50%. Кроме того, для реализации указанных методов необходима сложная пробоподготовка и дорогостоящее оборудование, использование специфических реагентов, восстановление селена (VI) до селена (IV) и др.

В этом плане весьма перспективна ионометрия, объективным достоинством которой является простота и быстрота пробоподготовки, широкий диапазон определяемых концентраций, низкая стоимость оборудования и т.д. Важным достоинством также является возмож-

ность изготовления мембран и собственно ионо-селективных электродов (ИСЭ), обратимых к любым определяемым ионам, в частности к SeO_4^{2-} -ионам, что может быть выполнено в лабораторных условиях.

Разработки ИСЭ для определения селена малочисленны и касаются только SeO_3^{2-} -СЭ [4–6]. Информация о SeO_4^{2-} -СЭ типа покрытой проволоки, пленочных или в твердоконтактном исполнении не найдена [7,8].

Высшие четвертичные аммониевые соли (ЧАС) зарекомендовали себя как перспективные материалы для создания анионселективных электродов. Одной из отличительных особенностей высших ЧАС считается их низкая экстракционная способность по отношению к гидрофильным двухзарядным анионам (селенат-, сульфат-, карбонат-, гидрофосфат- и др.), что объясняется их сильной гидратируемостью и стерическими препятствиями со стороны длинноцепочечных углеводородных радикалов ЧАС, препятствующих сближению двух катионов ЧАС с двухзарядным анионом. Все вышеизложенное верно лишь в случае катионов ЧАС, у которых все четыре углеводородных радикала являются длинноцепочечными (не короче пропила), поэтому представляет интерес апробация новых ЧАС со стерически доступным обменным центром.

Более того, наиболее яркие успехи в области разработки анионселективных электродов с нетрадиционной (антигофмейстеровской) селективностью связаны с синтезом и применением нейтральных переносчиков анионов, например, гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ *n*-ТФАБК).

Цель данной работы – разработка нового селенат-селективного электрода на основе высших ЧАС и сольватирующей добавки – ГЭ *n*-ТФАБК. В настоящей работе впервые апробируются хлориды R -(оксиэтил)_{*n*}триметиламмония ((оксиэтил)_{*n*}ТМ), где *n*=2–4 и R -3,4,5-трис(додецилокси)бензил и бромид 4(3,4-дицетоксифенил)бутилтриметиламмония (ДЦФБТМ), которые являются наиболее стерически доступными ЧАС, синтезированными к настоящему времени.

Методика эксперимента

В качестве ионообменников использовали: хлориды (оксиэтил)_{*n*}ТМ; бромид ДЦФБТМ; иодид тринонилоктадециламмония (ТНОДА); бромид R -трибутиламмоний (ТБ), бромид R -триэтиламмоний (ТЭ), бромид R -триметиламмоний (ТМ), где R -3,4,5-трис(додецилокси)бензил-радикал; в качестве пластификаторов мем-

бран: дибутилфталат Sigma-Aldrich (ДБФ), бис-(2-этилгексил)себацинат (ч.д.а.) (БЭГС), 1-бромнафталин ч.д.а. (1-БН), *o*-нитрофенилдециловый эфир (*o*-НФДЭ); сольватирующая добавка – ГЭ *n*-ТФАБК. Для приготовления растворов использовали K_2SeO_4 (ч.), K_2SO_4 (ч.), H_3PO_4 (ч.), KCl (ч.д.а.), NaBr (ч.), KNO_3 (ч.д.а.), NaOH (ч.д.а.).

Мембраны ИСЭ были изготовлены по стандартной методике [9] и содержали следующие компоненты: поливинилхлорид (ПВХ, Fluka AG) – 33 мас.%, ионообменник (ЧАС) – 5 мас.%, сольватирующая добавка – 20 мас.%, пластификатор – остальное. Растворитель мембранной композиции – тетрагидрофуран (ТГФ, Fluka AG).

Методики синтеза ЧАС изложены в работах [10,11]. На рис. 1 представлены формулы новых высших ЧАС со стерически доступным обменным центром и используемой сольватирующей добавки.

После изготовления мембраны вымачивали в течение 1–2 суток в $1 \cdot 10^{-1}$ М растворе селената калия. В качестве внутреннего раствора для ИСЭ использовали смесь $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л селената калия и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л хлорида калия. В растворах селената калия поддерживали рН на уровне $3,2 \pm 0,1$ с помощью раствора фосфорной кислоты с целью устранения мешающего влияния карбонатов и повышения воспроизводимости

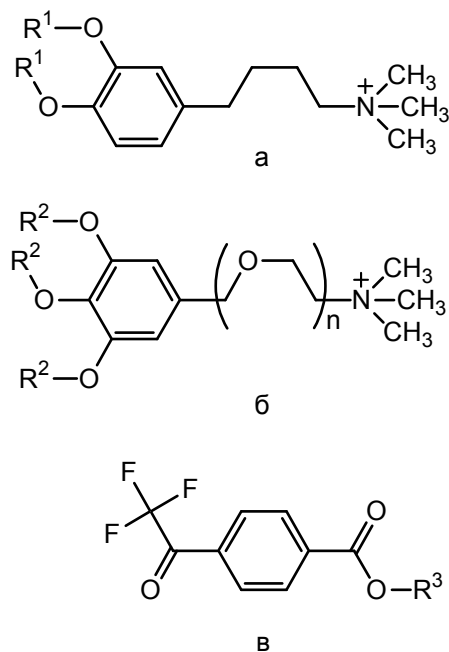


Рис. 1. Формулы катионов некоторых используемых ЧАС и сольватирующей добавки: а – ДЦФБТМ; б – (оксиэтил)_{*n*}ТМ; в – ГЭ *n*-ТФАБК ($R^1=n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$, $R^2=n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$, $R^3=n\text{-C}_7\text{H}_{15}$, *n*=2,3,4)

результатов. Такое же значение рН поддерживали и в растворах мешающих ионов при изучении селективности разработанных ИСЭ. Калибровка ИСЭ проводилась методом двукратного разбавления.

Расчет активностей SeO_4^{2-} -ионов в калибровочных растворах проводили согласно теории Дебая-Хюккеля (для 20°C) [12]. Определение коэффициентов потенциометрической селективности проводили методом отдельных растворов в варианте равных потенциалов по формуле [9]:

$$K_{i,j}^{\text{Pot}} = \frac{a_i}{a_j^{z_i/z_j}},$$

где a_i – активность в растворе основного иона при значении потенциала E , моль/л; a_j – активность в растворе мешающего иона при значении потенциала E , моль/л; z_i и z_j – заряд основного и мешающего ионов, соответственно.

В качестве мешающих были выбраны сульфат-, хлорид-, нитрат-, бромид-ионы, как наиболее часто встречающиеся в реальных объектах. Наклон в растворах мешающих сульфат-ионов равен 25–26 мВ/декада, хлорид-, бромид-, нитрат-ионов – 51–52 мВ/декада. Определение всех остальных характеристик (нижнего предела обнаружения, рН-зависимости, времени отклика, дрейфа потенциала) проводили в соответствии с рекомендациями, изложенными в работе [9].

Потенциал исследуемой электрохимической ячейки измеряли с помощью иономера И-160.1МП при $20 \pm 1^\circ\text{C}$. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.1, для определения рН – стеклянный электрод ЭСЛ-43-07СР.

Анализ модельных растворов селената калия проводили методом капиллярного электрофореза (система Agilent 7100 CE с автосемплером для ввода пробы и диодно-матричным детектором (UV/Vis детектор); измерения выполнены на базе учреждения здравоохранения «Могилевский зональный центр гигиены и эпидемиологии»). Условия анализа: 50 ммоль/л боратный буфер рН 9,3, 25 кВ, длина волны 240 нм, температура 28°C.

Результаты и их обсуждение

Выбор рабочего диапазона рН

Из рис. 2 видно, что потенциал SeO_4^{2-} -СЭ (на основе (оксиэтил)₂ТМ, ГЭ *n*-ТФАБК, 1-БН) стабилен в диапазоне рН от 2,25 до 6,3 и имеет значение $-217 \pm 0,4$ мВ (при $C(\text{K}_2\text{SeO}_4) =$

$= 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

При рН выше 6,3 потенциал ИСЭ уменьшается, что связано с мешающим влиянием гидрокарбонат- и гидроксид-ионов. При рН ниже 2,25 селенат-ионы переходят в форму гидроселенат-ионов ($\lg K(\text{HSeO}_4^-) = -1,8$ [12], при рН 2,25 около 20% селенат-ионов находится в форме HSeO_4^- .

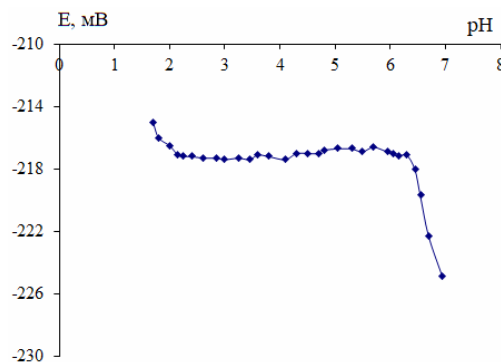


Рис. 2. Зависимость потенциала SeO_4^{2-} -СЭ от рН

Как указывалось выше, для проведения потенциометрических измерений поддерживали рН $3,2 \pm 0,1$. При таком значении исключается мешающее влияние гидрокарбонат-, сульфит-, гидрофосфат-, фторид- и других ионов, а также подавляющего большинства органических ионов (ацетат-, оксалат- и др.), так как они находятся либо в форме соответствующих слабых кислот (угольной, уксусной, фтороводородной), либо в протонированных формах (гидросульфит-, дигидрофосфат-), что, в свою очередь, исключает необходимость учета их мешающего влияния. Такой вывод был сделан исходя из анализа диаграмм распределения соответствующих ионов, построенных в программе HYDRA-MEDUSA (Hydrochemical Equilibrium Constant Database-Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms).

Нижний предел обнаружения (НПО) и наклон электродной функции SeO_4^{2-} -СЭ

На рис. 3, 4 представлены электродные функции ИСЭ, в табл. 1 – значения НПО и наклонов электродных функций.

Видно (табл. 1), что все разработанные ИСЭ имеют близкие к теоретическим наклоны электродных функций и низкие НПО, которые уменьшаются по мере увеличения стерической доступности обменного центра ЧАС, т.е. от ТНОДА к (оксиэтил)₄ТМ на 1,4 порядка в отсутствие ГЭ *n*-ТФАБК в мембранах и на 0,9 порядка при введении добавки в мембраны.

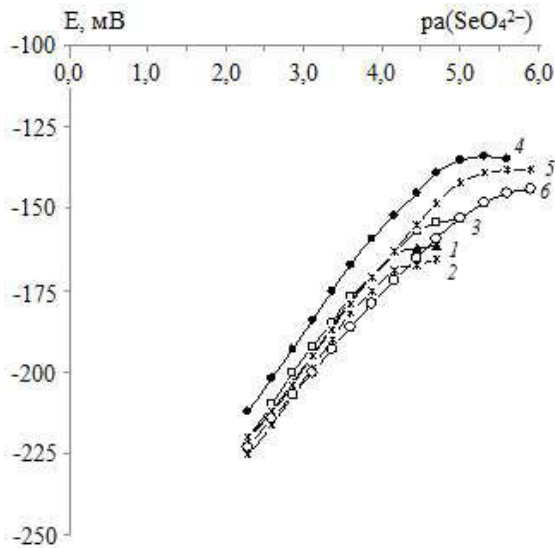


Рис. 3. Электродные функции SeO_4^{2-} -СЭ в отсутствие в мембранах сольватирующей добавки (пластификатор – ДБФ) на основе: 1 – ТНОДА; 2 – ТБ; 3 – ТЭ; 4 – ТМ; 5 – ДЦФБТМ; 6 – (оксиэтил)₂ТМ

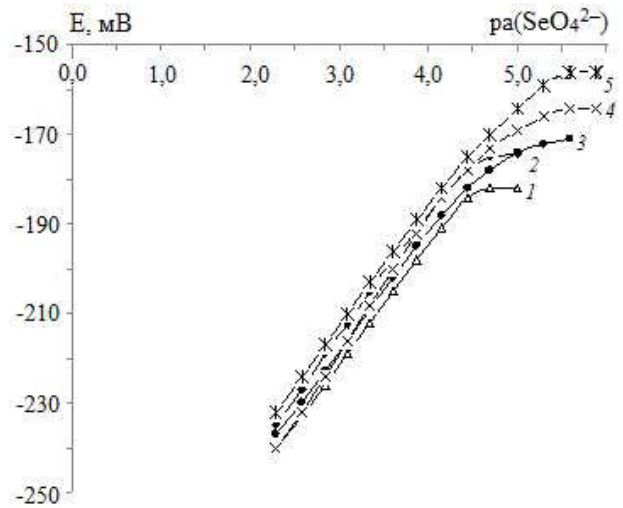


Рис. 4. Электродные функции SeO_4^{2-} -СЭ (пластификатор – ДБФ, сольватирующая добавка – ГЭ *n*-ТФАБК) на основе: 1 – ТБ; 2 – ТЭ; 3 – ТМ; 4 – ДЦФБТМ; 5 – (оксиэтил)₂ТМ

Таблица 1

НПО и наклоны электродных функций SeO_4^{2-} -СЭ

ИСЭ без ГЭ <i>n</i> -ТФАБК	Наклон, мВ/декада	НПО, моль/л	ИСЭ с ГЭ <i>n</i> -ТФАБК	Наклон, мВ/декада	НПО, моль/л
ТНОДА	31,2±0,3	6,6·10 ⁻⁵	–	–	–
ТБ	31,0±0,4	6,3·10 ⁻⁵	ТБ	26,3±0,4	3,2·10 ⁻⁵
ТЭ	29,0±0,3	2,4·10 ⁻⁵	ТЭ	29,6±0,3	2,2·10 ⁻⁵
ТМ	29,1±0,3	1,8·10 ⁻⁵	ТМ	25,8±0,6	7,9·10 ⁻⁶
ДЦФБТМ	29,6±0,3	7,9·10 ⁻⁶	ДЦФБТМ	27,4±0,5	5,6·10 ⁻⁶
(оксиэтил) ₂ ТМ	25,4±0,3	3,2·10 ⁻⁶	(оксиэтил) ₂ ТМ	25,2±0,5	4,0·10 ⁻⁶
(оксиэтил) ₃ ТМ	25,5±0,4	3,0·10 ⁻⁶	(оксиэтил) ₃ ТМ	25,8±0,2	3,0·10 ⁻⁶
(оксиэтил) ₄ ТМ	25,7±0,2	2,8·10 ⁻⁶	(оксиэтил) ₄ ТМ	25,8±0,3	1,6·10 ⁻⁶

Среди стерически доступных ЧАС (от ТМ к (оксиэтил)₄ТМ) НПО уменьшается на 0,8 и 0,3 порядка, соответственно.

Селективность SeO_4^{2-} -СЭ

В табл. 2 приведены значения $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, j)$ для всех разработанных SeO_4^{2-} -СЭ (пластификатор – ДБФ). Так, по мере увеличения гидрофобности анионов (от H_2PO_4^- к NO_3^-) усиливается влияние стерической доступности обменного центра на значения $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, j)$: при переходе от ТНОДА к (оксиэтил)₄ТМ $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^-)$ уменьшается на 0,8 порядка, $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-)$ – на 5,5 порядка.

При введении в мембраны сольватирующей добавки происходит очень сильное увеличение селективности ИСЭ. Так, определению селенат-ионов не мешают хлорид-, дигидрофосфат- и

бромид-ионы. Несколько неожиданным выглядит проявление селективности электродами к SeO_4^{2-} в присутствии мешающих SO_4^{2-} -ионов, что объясняется большей полярностью связи Se–O по сравнению с S–O. Эффект улучшения селективности при введении в мембраны сольватирующей добавки для селенат-СЭ большой, чем для сульфат-СЭ на основе высших ЧАС.

Для всех ИСЭ при переходе от (оксиэтил)₂ТМ к (оксиэтил)₄ТМ суммарный эффект изменения величины $\lg K^{\text{Pot}}$ составляет 0,1–0,4 порядка.

Для SeO_4^{2-} -СЭ концентрация ГЭ *n*-ТФАБК в мембранах составляла 20 мас.%, так как в работах [13,14] показано, чтобы достичь, прежде всего, высокой селективности к потенциалопределяющим ионам (гидрофильным) необходим

Таблица 2

Значения $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, j)$ для $\text{SeO}_4^{2-}-\text{СЭ}$

ИСЭ без ГЭ <i>n</i> -ТФАБК	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, j), n=5$				
	H_2PO_4^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Br^-	NO_3^-
ТНОДА	0,4±0,1	0,8±0,1	3,5±0,3	6,0±0,4	7,2±0,5
ТБ	0,4±0,1	0,8±0,1	3,5±0,3	5,8±0,3	7,0±0,4
ТЭ	0,10±0,05	0,6±0,1	2,8±0,2	4,7±0,3	5,7±0,3
ТМ	0,0±0,05	0,5±0,1	1,9±0,1	3,5±0,3	3,8±0,3
ДЦФБТМ	0,0±0,05	0,30±0,05	1,2±0,1	2,5±0,3	2,6±0,2
(оксиэтил) ₂ ТМ	-0,3±0,05	0,10±0,05	0,6±0,1	1,7±0,2	1,9±0,2
(оксиэтил) ₃ ТМ	-0,3±0,05	0,10±0,05	0,6±0,1	1,7±0,2	1,8±0,2
(оксиэтил) ₄ ТМ	-0,4±0,1	0,0±0,05	0,4±0,1	1,55±0,10	1,7±0,2
ИСЭ с ГЭ <i>n</i> -ТФАБК	H_2PO_4^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Br^-	NO_3^-
ТБ	0,0±0,05	0,0	-0,9±0,1	-0,5±0,1	1,8±0,2
ТЭ	-0,2±0,05	-0,20±0,05	-0,9±0,1	-0,7±0,1	1,3±0,2
ТМ	-0,4±0,1	-0,4±0,1	-1,2±0,1	-1,1±0,2	0,4±0,1
ДЦФБТМ	-0,5±0,1	-0,6±0,1	-1,6±0,1	-1,4±0,2	-0,10±0,05
(оксиэтил) ₂ ТМ	-0,7±0,1	-0,7±0,1	-2,0±0,2	-1,8±0,2	-0,4±0,1
(оксиэтил) ₃ ТМ	-0,7±0,1	-0,7±0,1	-2,4±0,2	-1,8±0,2	-0,4±0,1
(оксиэтил) ₄ ТМ	-0,8±0,1	-0,7±0,1	-2,4±0,2	-1,9±0,2	-0,45±0,05

значительный избыток сольватирующей добавки по сравнению с ЧАС.

Влияние природы пластификатора на НПО, селективность и наклон электродной функции

На рис. 5 представлены электродные функции $\text{SeO}_4^{2-}-\text{СЭ}$ на основе пластификаторов – 1-БН, БЭГС и *o*-НФДЭ; значения НПО, наклонов и $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, j)$ – в табл. 3. Из данных табл. 3 видно, что в ряду пластификаторов *o*-НФДЭ–БЭГС–ДБФ–ДДФ–1-БН происходит уменьшение НПО на 0,6 порядка (для ИСЭ на основе ТМ и ГЭ *n*-ТФАБК) и $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, j)$

на 0,6 порядка для Br^- , на 0,5 порядка для NO_3^- -ионов, на 0,6 порядка для Cl^- -ионов, на 0,4 порядка для SO_4^{2-} -ионов. Наклоны электродных функций для всех изученных ИСЭ близки к теоретическим.

На основе 1-БН были изготовлены ИСЭ с использованием наиболее стерически доступных ЧАС ((оксиэтил)₂ТМ и (оксиэтил)₄ТМ) и ГЭ *n*-ТФАБК. Видно (табл. 3), что от ТМ к (оксиэтил)₄ТМ удается достичь уменьшения $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, j)$ на 1,0 порядок для NO_3^- -ионов, 0,8 порядка для Br^- -ионов, на 0,8 порядка для Cl^- -ионов, на 0,3 порядка для SO_4^{2-} -ионов.

Сродство гидрофильных ионов к ЧАС увеличивается по мере снижения сольватирующей способности растворителя. В общем-то этот эффект является неожиданным, т.к. обычно константы обмена гидрофильных ионов снижаются при переходе к инертным растворителям. Очевидно, это обусловлено слабой сольватацией селенатных участков ЧАС 1-бромнафталином, связанной с их стерической недоступностью из-за экранирования радикалами ЧАС.

Наблюдаемые эффекты, связанные с влиянием стерической доступности обменного центра на селективность $\text{SeO}_4^{2-}-\text{СЭ}$, качественно интерпретируются соответствующим изменением констант ионной ассоциации обменивающихся ионов: в модели, когда ЧАС находится в виде ионных тройников с двухзарядными анионами, не образуя агрегатов более сложного состава, константа ионной ассоциации k_{as} описывается

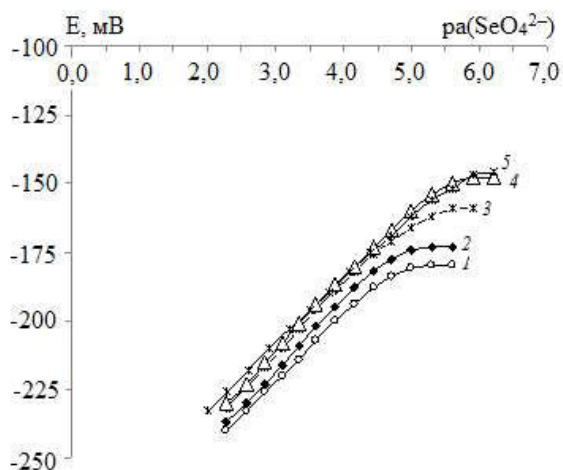


Рис. 5. Электродные функции $\text{SeO}_4^{2-}-\text{СЭ}$ на основе различных пластификаторов и сольватирующей добавки – ГЭ *n*-ТФАБК: 1 – ТМ, БЭГС, 2 – ТМ, *o*-НФДЭ, 3 – ТМ, 1-БН, 4 – (оксиэтил)₂ТМ, 1-БН, 5 – (оксиэтил)₄ТМ, 1-БН

Таблица 3

Характеристики SeO_4^{2-} -СЭ на основе различных пластификаторов

Пластифика-тор	Наклон, мВ/декада	НПО, моль/л	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, j), n=5$				
			H_2PO_4^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Br^-	NO_3^-
о-НФДЭ ^а	25,0±0,4	5,8·10 ⁻⁶	0,0±0,05	-0,5±0,1	-1,7±0,1	-1,5±0,1	0,00±0,05
БЭГС ^а	26,0±0,4	5,0·10 ⁻⁶	-0,6±0,1	-0,7±0,1	-1,9±0,1	-1,7±0,1	-0,20±0,05
ДБФ ^а	25,2±0,5	4,0·10 ⁻⁶	-0,7±0,1	-0,7±0,1	-2,0±0,2	-1,8±0,2	-0,3±0,1
ДДФ ^а	25,9±0,3	3,2·10 ⁻⁶	-0,8±0,1	-0,75±0,10	-2,1±0,1	-1,8±0,3	-0,4±0,1
1-БН ^а	25,6±0,4	1,8·10 ⁻⁶	-1,4±0,1	-0,9±0,1	-2,3±0,1	-2,1±0,1	-0,5±0,1
1-БН ^б	25,3±0,5	3,5·10 ⁻⁶	-1,0±0,1	-0,7±0,1	-1,7±0,1	-1,5±0,1	0,10±0,05
1-БН ^в	26,0±0,3	1,0·10 ⁻⁶	-1,5±0,1	-1,0±0,1	-2,5±0,2	-2,3±0,2	-0,9±0,1

Примечание: ^а – ИСЭ на основе хлорида 3,4,5-трис(додецилокси)бензил(оксиэтил)триметиламмония; ^б – ИСЭ на основе бромиды 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтриметиламмоний (ТМ); ^в – ИСЭ на основе хлорида 3,4,5-трис(додецилокси)-бензил(оксиэтил)триметиламмония.

уравнением Айгена-Денисона-Рамзи-Фуосса [15]:

$$\lg k_{\text{as}} = -2,6 + 243 \cdot \frac{|z_a \cdot z_k|}{\varepsilon \cdot a} + 3 \cdot \lg a,$$

где z_a, z_k – заряды ассоциирующих аниона и катиона ЧАС; ε – диэлектрическая проницаемость растворителя; a – параметр ближайшего подхода ассоциирующих катионов и анионов, Å.

Согласно [15] в случае контактных ионных пар, когда между ассоциированными ионами отсутствуют молекулы растворителя, величина a между катионом ЧАС и анионом находится в пределах 4–7 Å. Поэтому в растворителях с умеренной и низкой ε (ДБФ ($\varepsilon=6,43$), БЭГС ($\varepsilon=6$) или 1-БН ($\varepsilon=5$) [12]) определяющий вклад в величину k_{as} вносит второе слагаемое уравнения Айгена-Денисона-Рамзи-Фуосса.

Параметр a является, в первом приближении, аддитивной функцией радиусов аниона и катиона. Очевидно, что влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на величины констант ассоциации должно зависеть от размера ассоциирующих ионов. Ясно, что улучшение стерической доступности обменного центра ЧАС должно приводить к более сильному возрастанию константы ионной ассоциации для анионов малого размера ($r(\text{SeO}_4^{2-})=2,49$ Å, $r(\text{SO}_4^{2-})=2,18$ Å [12]). При обмене же однозарядных анионов на двухзарядные уменьшение параметра ближайшего подхода должно приводить к значительному увеличению первой константы ассоциации двухзарядного аниона с катионом ЧАС. Устранение стерических препятствий для сближения ионного ассоциата (например, $\text{ЧАС}^+ \dots \text{SeO}_4^{2-}$) со вторым катионом ЧАС должно сопровождаться также заметным возрастанием второй константы ассоциации.

Выявленная тенденция улучшения селективности сохраняется и в присутствии в мембране нейтрального переносчика – ГЭ *n*-ТФАБК. Следует отметить, что при введении сольватирующей добавки эффекты улучшения селективности и уменьшения НПО нивелируются, что объясняется образованием сольватов между анионами и ГЭ *n*-ТФАБК и снижением влияния собственно размера обменивающихся ионов.

Дрейф потенциала, время отклика, время жизни

На рис. 6 представлены зависимости E для SeO_4^{2-} -СЭ от времени (дрейф потенциала наблюдали в течение 1 ч) для электрода с оптимизированным по ЧАС, пластификатору и по наличию сольватирующей добавки составом мембраны.

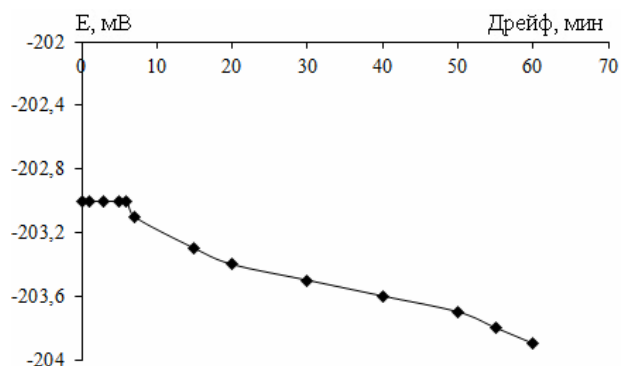


Рис. 6. Дрейф потенциала для ИСЭ на основе (оксиэтил)₄ТМ, ГЭ *n*-ТФАБК, 1-БН

Видно, что потенциал ИСЭ устанавливается быстро, но с уменьшением концентрации (активности) время отклика увеличивается (от 15 с для $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора до 90 с для

Таблица 4

Результаты определения селенат-ионов в модельных растворах

Введено, моль/л	Найдено, моль/л (градуировочный график $E_x - E_1$), $n=4$	S_r , %	Найдено, моль/л (метод ограничивающих растворов), $n=4$	S_r , %	Капиллярный электрофорез, моль/л, $n=4$	S_r , %
$1 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-4}$	8,4	$9,8 \cdot 10^{-4}$	5,5	$9,9 \cdot 10^{-4}$	4,2
$1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	9,1	$9,9 \cdot 10^{-5}$	4,8	$9,9 \cdot 10^{-5}$	4,0
$5 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	9,6	$5,2 \cdot 10^{-5}$	6,7	$4,9 \cdot 10^{-5}$	5,0

$2 \cdot 10^{-6}$ моль/л раствора), что связано с уменьшением содержания основных ионов в приэлектродном слое и увеличением влияния посторонних ионов. Время жизни для SeO_4^{2-} -СЭ составляет в присутствии в составе мембран ГЭ *n*-ТФАБК 3 недели, в отсутствие в мембранах ГЭ *n*-ТФАБК – 9 недель.

Дрейф потенциала для ИСЭ на основе (оксиэтил)₄ТМ, ГЭ *n*-ТФАБК, 1-БН составляет 0,9 мВ за 1 ч (для $C(SeO_4^{2-})=4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

*Определение SeO_4^{2-} -ионов в модельных растворах с помощью ИСЭ на основе (оксиэтил)₄ТМ, ГЭ *n*-ТФАБК, 1-БН*

Определение селенат-ионов проводили двумя методами: методом градуировочного графика и методом ограничивающих растворов. Во всех растворах рН поддерживали на уровне $3,2 \pm 0,1$. При использовании метода ограничивающих растворов потенциометрировались два стандартных раствора, с концентрациями селенат-ионов выше (C_2) и ниже (C_1) их содержания в растворе, и исследуемый раствор (C_x). Расчет проводили по формуле:

$$\lg C_x = \frac{E_x - E_1}{E_1 - E_2} \cdot (\lg C_2 - \lg C_1) + \lg C_1.$$

Результаты представлены в табл. 4. Результаты потенциометрического определения селенат-ионов в модельных растворах согласуются с результатами, полученными методом капиллярного электрофореза.

*Определение селена в бразильском орехе с помощью ИСЭ на основе (оксиэтил)₄ТМ, ГЭ *n*-ТФАБК, 1-БН*

Навеску $101,4 \pm 0,1$ г орехов тонко измельчили, обработали 50 мл концентрированной HNO_3 и обугливали до прекращения выделения дыма на электроплитке, а затем прокаливали в муфельной печи при $450^\circ C$ до образования светло-серой золы. После чего золу обрабатывали 4 раза $0,1$ моль/л NaOH (по 4–5 мл), каждый раз выдерживая ее в растворе щелочи по 4–5 мин,

промывали 5 раз дистиллированной водой (8–10 мл) и переносили раствор на фильтр. В полученном фильтрате создавали рН, равный $3,2 \pm 0,1$. Фильтрат переносили в мерную колбу на 100,0 мл. Используя метод ограничивающих растворов, находили концентрацию селенат-ионов, которую пересчитывали на содержание селена в орехах (в мкг/100 г). Параллельно проводили определение концентрации селенат-ионов методом капиллярного электрофореза (таблица 5).

Таблица 5

Результаты определения селенат-ионов в бразильских орехах ($n=4$)

Метод	Найдено, мкг/100 г	S_r , %
Ионометрия	1850 ± 50	5,4
Капиллярный электрофорез	1800 ± 60	6,1

Выводы

Установлено, что лучшие аналитические характеристики имеет SeO_4^{2-} -СЭ состава (оксиэтил)₄ТМ (5 мас.%), ГЭ *n*-ТФАБК (20 мас.%) и 1-БН (42 мас.%). В ряду ЧАС: ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)₂ТМ–(оксиэтил)₃ТМ–(оксиэтил)₄ТМ происходит значительное уменьшение НПО, увеличение селективности SeO_4^{2-} -СЭ. Таким образом, синтез новых ЧАС с повышенной доступностью катионного центра подтверждает свою перспективность.

Также составлен ряд пластификаторов о-НФДЭ–БЭГС»ДБФ–ДДФ–1-БН, в котором наблюдается заметное улучшение аналитических характеристик ИСЭ, в связи с чем предпочтительнее пластифицировать мембраны SeO_4^{2-} -СЭ с помощью 1-бромнафталина. Введение сольватирующей добавки оказывает существенное влияние, главным образом, на селективность SeO_4^{2-} -СЭ. Показана возможность определения селенат-ионов в модельных растворах как методом градуировочного графика, так и методом ограничивающих растворов. В качестве реального объекта для определения селена использовали бразильский орех. Параллельно проводили определения концентрации селенат-ионов

методом капиллярного электрофореза, с помощью которого была подтверждена достоверность потенциометрических методик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Korenovska M.* Determination of arsenic, antimony, and selenium by FI-HG-AAS in foods consumed in Slovakia // *Journal of Food and Nutrition Research*. – 2006. – Vol.45. – P.84-88.
2. *Керамический* композиционный электрод для определения селена(IV) методом инверсионной вольтамперометрии / Н.Ю. Стожко, Е.И. Моросанова, Л.И. Колядина, С.В. Фомина // *Журнал аналит. химии*. – 2006. – Т.61. – № 2. – С.170-178.
3. *Kapsimali D.C., Zachariadis G.A.* Comparison of tetraethylborate and tetraphenylborate for selenite determination in human urine by gas chromatography mass spectrometry, after headspace solid phase microextraction // *Talanta*. – 2010. – Vol.80. – P.1311-1317.
4. *Ekmekci G., Somer G.* Preparation and properties of solid state selenite ion selective electrodes and their applications // *Talanta*. – 1999. – Vol.49. – P.91-98.
5. *Ibrahim H., Issa Y.M., Shehab Ola R.* New selenite ion-selective electrodes based on 5,10,15,20-tetrakis-(4-methoxyphenyl)-21H,23H-porphyrin-Co(II) // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – Vol.181. – P.857-867.
6. *Ekmekci G., Somer G.* A new selenite selective membrane electrode and its application // *Talanta*. – 1999. – Vol.49. – P.83-89.
7. *Gupta V.K.* Potentiometric sensors for inorganic anions based on neutral carrier // *Arabian Journal for Science and Engineering*. – 2010. – Vol.35. – No. 2A. – P.7-25.
8. *Buhlmann P., Chen L.D.* Ion-selective electrodes with ionophore-doped sensing membranes. *Supramolecular chemistry: from molecules to nanomaterials*. – John Wiley & Sons, 2012. – P.2539-2579.
9. *Mikhelson K.N.* Ion-selective electrodes. – Heidelberg-New York-Dordrecht-London: **Springer**, 2013. – 162 p.
10. *Окаев Е.Б.* Синтез новых высоколипофильных четвертичных аммониевых солей с регулируемой стерической доступностью катионного центра // *Вестні НАН Беларусі. Серія хімічних наук*. – 2005. – № 1. – С.53-57.
11. *Akayeu Y.B.* Synthesis of new highly lipophilic ethoxylated ionic liquids as promising active components for ion selective electrodes // *Вестні НАН Беларусі. Серія хімічних наук*. – 2017. – № 3. – С.53-57.
12. *Dean J.A.* Lange's handbook of chemistry. – McGRAW-HILL, INC. – 1999. – 1291 p.
13. *Sulfate-selective electrode and its application for sulfate determination in aqueous solutions / Lomako S.V., Astapovich R.I., Nozdrin-Plotnitskaya O.V., Pavlova T.E., Shi Lei, Nazarov V.A., Okaev E.B., Rakhman'ko E.M., Egorov V.V.* // *Analitica Chimica Acta*. – 2006. – Vol.562. – P.216-222.
14. *Егоров В.В., Назаров В.А., Окаев Е.Б.* Сульфат-селективный электрод на основе ЧАС несимметричного строения и его применение в анализе биологических жидкостей (мочи) // *Вестник БГУ. Серия 2*. – 2005. – № 3. – С.9-14.
15. *Высшие* четвертичные аммониевые соли с повышенной стерической доступностью обменного центра – селективные обменники двухзарядных анионов / Е.М. Рахманько, В.В. Егоров, Е.Б. Окаев, Е.В. Помеленок // *Доклады НАН Беларуси*. – 2003. – Т.47. – № 6. – С.50-53.

Поступила в редакцию 25.03.2019

СЕЛЕНАТ-СЕЛЕКТИВНИЙ ЕЛЕКТРОД НА ОСНОВІ ВИЩИХ ЧЕТВЕРТИННИХ АМОНІЄВИХ СОЛЕЙ ІЗ СТЕРИЧНО ДОСТУПНИМ ОБМІННИМ ЦЕНТРОМ

Ю.В. Матвейчук

Розроблено новий плівковий селенат-селективний електрод. Мембрана електрода як електроактивний компонент містить 3,4,5-трис(додецілокси)бензил-тетраоксіетилтриметиламмоній хлорид (5 мас.%), полівінілхлорид – полімерна матриця (33 мас.%), 1-бромнафталін – пластифікатор (42 мас.%), гептиловий ефір *n*-трифторацетилбензойної кислоти – сольвотуюча добавка (20 мас.%). Електрод має широкий лінійний діапазон – $2 \cdot 10^{-6}$ – 10^{-2} моль/л Na_2SeO_4 ; нахил електродної функції $26,0 \pm 0,3$ мВ/декада; нижня межа виявлення $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л Na_2SeO_4 ; робочий діапазон рН 2,15–6,3; дрейф потенціалу 0,9 мВ/ч; час відгуку від 15 до 90 с (в залежності від концентрації (активності) SeO_4^{2-} іонів). Електрод проявляє селективність до SeO_4^{2-} іонів у присутності хлорид-, бромід-, сульфат- та інших іонів; час життя 1 місяць. Розроблений електрод тестували на модельних розчинах методом «введено–знайдено» в варіанті градуувального графіка і методу обмежуючих розчинів, а також використовували для визначення Селену в бразильському горісі. Як референтний метод використовували визначення селенатіонів методом капілярного електрофорезу.

Ключові слова: селенат-селективний електрод, четвертинна амонієва сіль, гептиловий ефір *n*-трифторацетилбензойної кислоти, бразильський горіх.

SELENATE-SELECTIVE ELECTRODE BASED ON HIGHER QUATERNARY AMMONIUM SALTS WITH STERICALLY AVAILABLE EXCHANGE CENTER

Yu. V. Matveichuk

Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

e-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru

A new film selenate selective electrode was developed. The electrode membrane contains 3,4,5-tris(dodecyloxy)-benzyltetraethyltrimethylammonium chloride (5 wt.%) as an electroactive component; polyvinylchloride is a polymer matrix (33 wt.%), 1-bromonaphthalene serves as a plasticizer (42 wt.%), p-trifluoroacetylbenzoic acid heptyl ester is a solvating additive (20 wt.%). The electrode shows a wide linear range of $2 \cdot 10^{-6}$ – 10^{-2} mol L⁻¹ Na₂SeO₄; the slope of the electrode function is 26.0 ± 0.3 mV decade⁻¹; the lower detection limit is $1 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹ Na₂SeO₄; the working pH range is 2.15–6.3; the potential drift is 0.9 mV h⁻¹; the response time is from 15 to 90 s (depending on the concentration (activity) of SeO₄²⁻ ions). The electrode shows selectivity towards SeO₄²⁻ ions in the presence of chloride, bromide, sulfate and other ions; its lifetime is 1 month. The developed electrode was tested in model solutions using both the «introduced–found» method in a variant of the calibration graph and the method of limiting solutions. The electrode was also used to determine selenium in Brazil nuts. The determination of selenate ions by capillary electrophoresis was used as a reference method.

Keywords: selenate-selective electrode; quaternary ammonium salt; heptyl ester of p-trifluoroacetyl benzoic acid; Brazil nut.

REFERENCES

1. Korenovska M. Determination of arsenic, antimony, and selenium by FI-HG-AAS in foods consumed in Slovakia. *Journal of Food and Nutrition Research*, 2006, vol. 45, pp. 84-88.
2. Stozhko N.Yu., Morosanova E.I., Kolyadina L.I., Fomina S.V. Ceramic composite electrode for the determination of selenium(IV) by stripping voltammetry. *Journal of Analytical Chemistry*, 2006, vol. 61, pp. 158-165.
3. Kapsimali D.C., Zachariadis G.A. Comparison of tetraethylborate and tetraphenylborate for selenite determination in human urine by gas chromatography mass spectrometry, after headspace solid phase microextraction. *Talanta*, 2010, vol. 80, pp. 1311-1317.
4. Ekmekci G., Somer G. Preparation and properties of solid state selenite ion selective electrodes and their applications. *Talanta*, 1999, vol. 49, pp. 91-98.
5. Ibrahim H., Issa Y.M., Shehab O.R. New selenite ion-selective electrodes based on 5,10,15,20-tetrakis-(4-methoxyphenyl)-21H,23H-porphyrin-Co(II). *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 181, pp. 857-867.
6. Ekmekci G., Somer G. A new selenite selective membrane electrode and its application. *Talanta*, 1999, vol. 49, pp. 83-89.
7. Gupta V.K. Potentiometric sensors for inorganic anions based on neutral carrier. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2010, vol. 35, no. 2A, pp. 7-25.
8. Buhlmann P., Chen L.D., *Ion-selective electrodes with ionophore-doped sensing membranes. Supramolecular Devices chemistry*. John Wiley & Sons, 2012.
9. Mikhelson K.N., *Ion-selective electrodes*. Springer, Heidelberg-New York-Dordrecht-London, 2013.
10. Okaev E.B. Sintez novykh vysokolipofil'nykh chetvertichnykh ammonievnykh soli s reguliruemoi stericheskoi dostupnost'yu kationnogo tsentra [Synthesis of new high lipophilic quaternary ammonium salts with adjustable steric availability of the cationic center]. *Vesci NAN Belarusi. Seryja Himichnyh Navuk*, 2005, no. 1, pp. 53-57. (in Russian).
11. Akayeu Y.B. Synthesis of new highly lipophilic ethoxylated ionic liquids as promising active components for ion selective electrodes. *Vesci NAN Belarusi. Seryja Himichnyh Navuk*, 2017, no. 3, pp. 53-57.
12. Dean J.A., *Lange's handbook of chemistry*. McGRAW-HILL, INC, 1999. 1291 p.
13. Lomako S.V., Astapovich R.I., Nozdrin-Plotnitskaya O.V., Pavlova T.E., Lei S., Nazarov V.A., Okaev E.B., Rakhman'ko E.M., Egorov V.V. Sulfate-selective electrode and its application for sulfate determination in aqueous solutions. *Analytica Chimica Acta*, 2006, vol. 562, pp. 216-222.
14. Egorov V.V., Nazarov V.A., Okaev E.B. Sul'fat-selektivnyi elektrod na osnove ChAS nesimmetrichnogo stroeniya i ego primenenie v analize biologicheskikh zhidkosti (mochi) [Sulfate selective electrode on the basis of asymmetric structure QAS and its use in the analysis of biological fluids (urine)]. *Vestnik BGU. Serija 2*, 2005, no. 3, pp. 9-14. (in Russian).
15. Rakhmanko E.M., Egorov V.V., Okaev E.B., Pomelenok E.V. Vysshie chetvertichnye ammonievye soli s povyshennoi stericheskoi dostupnost'yu obmennogo centra – selektivnye obmenniki dvukhzaryadnykh anionov [Higher quaternary ammonium salts with increased steric availability of the exchange center as selective double-charged anion exchangers]. *Doklady NAN Belarusi*, 2003, vol. 47, no. 6, pp. 50-53. (in Russian).