

УДК 621.3.035.2:54-128.2

Ю.В. Матвейчук<sup>1</sup>, **Е.М. Рахманько<sup>2</sup>**, А.Р. Цыганов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ООО «НОРДХИМ»

<sup>2</sup> Белорусский государственный университет

<sup>3</sup> Белорусский государственный технологический университет

## ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ПЛАСТИФИКАТОРА ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К ДВУХЗАРЯДНЫМ НЕОРГАНИЧЕСКИМ АНИОНАМ

**Аннотация.** Проведено исследование влияния природы пластификатора на характеристики электродов, обратимых к карбонат-, гидрофосфат-, сульфат-, селенат-, селенит-, сульфит-, молибдат-, вольфрамат-, тиосульфат-ионам. Установлено, что мембраны карбонат- и гидрофосфат-селективных электродов на основе четвертичных аммониевых солей предпочтительнее пластифицировать *o*-нитрофенилдециловым эфиром, мембраны сульфат-, селенат-, селенит-селективных электродов – 1-бромнафталином, сульфит-, молибдат-, вольфрамат-, тиосульфат-селективных электродов – дибutilфталатом. Для сульфат-, селенат-, селенит-селективных электродов происходит улучшение селективности и уменьшение предела обнаружения в ряду пластификаторов: *o*-нитрофенилдециловый эфир–дибутилфталат≈дидецилфталат≈*бис*(этилгексил)себацнат–1-бромнафталин. Замена *o*-нитрофенилдецилового эфира на 1-бромнафталин приводит к уменьшению  $\lg K^{Pot}$  для этих электродов на 0,2–1,0 порядка в зависимости от мешающего иона. Полученные результаты объяснены с позиций теорий Айгена-Денисона-Рамзи-Фуосса и Борна.

Yu.V. Matveichuk<sup>1</sup>, **E.M. Rakhmanko<sup>2</sup>**, A.R. Tsyganov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> LLC «NORDHIM»

<sup>2</sup> Belarusian State University

<sup>3</sup> Belarusian State Technological University

## RATIONALE FOR THE CHOICE OF A PLASTICIZER FOR ELECTRODES REVERSIBLE TO DOUBLY CHARGED INORGANIC ANIONS

**Abstract.** The study of the effect of the nature of the plasticizer on the characteristics of electrodes reversible to carbonate, hydrogen phosphate, sulfate, selenate, selenite, sulfite, molybdate, tungstate, thiosulfate ions. It was found that it is preferable to plasticize membranes of carbonate and hydrogen phosphate-selective electrodes based on quaternary ammonium salts with *o*-nitrophenyldecyl ether, membranes of sulfate-, selenate-, selenite-selective electrodes - 1-bromonaphthalene, sulfite-, molybdate-, tungstate-, thiosulfate- selective electrodes - dibutyl phthalate. For sulfate-, selenate-, selenite-selective electrodes there is an improvement in selectivity and a decrease in the detection limit in the series of plasticizers: *o*-nitrophenyldecyl ether - dibutyl phthalate ≈ didecyl phthalate ≈ bis

(ethylhexyl) sebacate - 1-bromonaphthalene. Replacement of *o*-nitrophenyldecyl ether with 1-bromonaphthalene leads to a decrease in  $\log K^{\text{Pot}}$  for these electrodes by 0.2–1.0 orders of magnitude, depending on the interfering ion. The results obtained are explained in terms of the theories of Aigen-Denison-Ramsay-Fooss and Born.

Известно [1, 2], что природа пластификатора мембран ионоселективных электродов (ИСЭ) оказывает большое влияние на аналитические характеристики электродов, прежде всего на селективность и нижний предел обнаружения (НПО). Это связано, во-первых, с тем, что селективность для ИСЭ определяется разницей свободных энергий ионов, находящихся в водной и органической фазах; во-вторых, полярностью пластификатора (модель Борна). Считается, что чем выше диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  растворителя, тем предпочтительнее его использование в мембранах ИСЭ, обратимых к двухзарядным ионам; в-третьих, со способностью образовывать ионные пары (комплексы) между ионом и растворителем, влияющей на наклон электродной функции.

Однако модель Борна не является универсальной [2]. Влияние природы пластификатора учитывается также в уравнении Айгена-Денисона-Рамзи-Фуосса, согласно которому чем ниже  $\epsilon$ , тем выше константа ионной ассоциации  $k_{as}$  и, следовательно, выше аналитические характеристики ИСЭ.

В литературе [3] имеется отдельная информация об использовании различных пластификаторов для изготовления ИСЭ, однако систематическое исследование зависимости аналитических характеристик от природы пластификатора проводится не всегда. В данной работе на основании экспериментальных данных осуществлен выбор пластификатора для мембран карбонат-, сульфат-, селенат-, селенит-, сульфит-, гидрофосфат-, молибдат-, вольфрамат-, тиосульфат-селективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС). Предложено теоретическое объяснение полученным результатам.

### **Экспериментальная часть**

Мембраны ИСЭ были изготовлены по стандартной методике и содержали следующие компоненты: ПВХ (Fluka AG) – 33% масс., ионообменник (ЧАС) – 5% масс., нейтральный переносчик (гептиловый эфир *n*-трифторацетилбензойной кислоты, ГЭ *n*-ТФАБК) – 20% масс. (10% масс. для карбонат-селективного электрода), пластификатор – остальное. Растворитель мембранной композиции – тетрагидрофуран

(ТГФ, Fluka AG).

Карбонат-, сульфат-, селенат-, селенит-, сульфит-, гидрофосфат-, молибдат-, тиосульфат-селективные электроды изготовлены на основе хлоридов 3,4,5-трис-додецилоксибензил(оксиэтил)<sub>n</sub>триметиламмония ( $n=2-4$ ), вольфрамат-селективный электрод – на основе бромидов 4(3,4-дицетоксифенил) бутилтриметиламмония. Использовали следующие пластификаторы: 1-бромнафталин (1-БН) ч.д.а., дибутилфталат (ДБФ, Sigma-Aldrich), *o*-нитрофенилдециловый эфир (*o*-НФДЭ), дидецилфталат (ДДФ), бис(этилгексил)себагинат (БЭГС) ч.д.а.

Для приготовления растворов использовали Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O ч., Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O ч.д.а., Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O ч.д.а., Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O ч., NaHCO<sub>3</sub> ч.д.а., Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фиксанал, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ч., Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> ч., K<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> ч., H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ч., аммиак водный х.ч., аскорбиновая кислота фармакопейная, KCl ч.д.а., NaBr ч., KNO<sub>3</sub> ч.д.а. Подготовка электродов к работе, методика определения их аналитических характеристик описана в работе [4]. Потенциал исследуемой электрохимической ячейки измеряли с помощью иономера И-160.1МП при 22±1<sup>0</sup>С. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.1, для определения рН – стеклянный электрод ЭСЛ-43-07СР.

#### Результаты и их обсуждение

В качестве примера (таблица 1) представлены подробные результаты по влиянию природы пластификатора на НПО и селективность для селенат-селективных электродов (такой же эксперимент был проведен и для карбонат-, сульфат-, гидрофосфат-селективных электродов и др.). Видно (таблица 1), что  $\lg K^{Pot}(SeO_4^{2-}, j)$  уменьшаются при переходе от *o*-НФДЭ к 1-БН на 0,4 порядка для мешающих ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, на 0,6 порядка для ионов Cl<sup>-</sup>, на 0,6 порядка для ионов Br<sup>-</sup>, на 0,5 порядка для ионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; НПО уменьшается на 0,6 порядка. Селенат-селективный электрод на основе 1-БН имеет высокие аналитические характеристики и что особенно важно проявление селективности к потенциалоопределяющим селенат-ионам в присутствии сульфатов, хлоридов, нитратов и бромидов, которые наиболее часто встречаются в объектах окружающей среды.

Таблица 1 - Характеристики селенат-селективных электродов<sup>1</sup>

Пластификатор	Наклон, мВ/декада	НПО, моль/л	$\lg K^{Pot}(SeO_4^{2-}, j), n=5$			
			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
<i>o</i> -НФДЭ	25,0±0,4	5,8·10 <sup>-6</sup>	-0,5±0,1	-1,7±0,1	-1,5±0,1	0,00±0,05
БЭГС	26,0±0,4	5,0·10 <sup>-6</sup>	-0,7±0,1	-1,9±0,1	-1,7±0,1	-0,20±0,05

ДБФ	25,2±0,5	4,0·10 <sup>-6</sup>	-0,7±0,1	-2,0±0,2	-1,8±0,2	-0,3±0,1
ДДФ	25,9±0,3	3,2·10 <sup>-6</sup>	-0,75±0,10	-2,1±0,1	-1,8±0,3	-0,4±0,1
1-БН	25,6±0,4	1,8·10 <sup>-6</sup>	-0,9±0,1	-2,3±0,1	-2,1±0,1	-0,5±0,1

1 Электрод на основе хлорида 3,4,5-трис-додецилоксибензил-(оксиэтил)<sub>2</sub>триметиламмония.

Выборочные результаты эксперимента для всех ИСЭ на основе оптимальных пластификаторов представлены в таблице 2.

Оптимальный для карбонат- и гидрофосфат-селективных электродов пластификатор (*o*-НФДЭ), как указывалось выше, имеет большое значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon=24$  [5], пластификаторы мембран для всех остальных электродов (1-БН, ДБФ) имеют существенно более низкое значение  $\epsilon$  (5–6). Применение в качестве пластификаторов мембран ДБФ и 1-БН согласуется с теорией Айгена-Денисона-Рамзи-Фуосса, применение же в качестве пластификатора *o*-НФДЭ выходит за рамки этой теории и согласуется с моделью сольватации Борна [2]. *o*-Нитрофенилоктиловый эфир (или *o*-НФДЭ) относится к электроноакцепторным веществам, в связи с чем может сольватировать сильноосновные  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ -ионы.

Таким образом, составлен ряд пластификаторов, в котором происходит ухудшение аналитических характеристик карбонат- и гидрофосфат-селективных электродов: *o*-НФДЭ–ДБФ≈ДДФ≈БЭГС–1-БН. Замена 1-БН на *o*-НФДЭ позволяет уменьшить НПО, например, для карбонат-селективного электрода на 0,6 порядка, для гидрофосфат-селективного электрода на 1 порядок; значения  $\lg K^{Pot}(\text{CO}_3^{2-}, j)$  уменьшаются на 0,1–0,9 порядка, значения  $\lg K^{Pot}(\text{HPO}_4^{2-}, j)$  – на 0,6–1,25 порядка в зависимости от мешающего иона.

**Таблица 2 - Аналитические характеристики электродов на основе оптимальных пластификаторов**

ИСЭ	Пласти- фикатор	НПО, моль/л	Наклон, мВ/декада	$\lg K^{Pot}$		
				$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
$\text{CO}_3^{2-}$	<i>o</i> -НФДЭ	$2 \cdot 10^{-9}$	32,3±0,5	-4,3±0,3	-3,1±0,2	-3,8±0,2
$\text{HPO}_4^{2-}$	<i>o</i> -НФДЭ	$5 \cdot 10^{-7}$	27,3±0,3	-2,6±0,2	–	-1,1±0,1
$\text{SO}_4^{2-}$	1-БН	$7 \cdot 10^{-7}$	28,3±0,3	-2,2±0,2	-1,8±0,2	–
$\text{SeO}_4^{2-}$	1-БН	$1 \cdot 10^{-6}$	26,0±0,2	-2,7±0,2	-2,3±0,2	-1,0±0,1
$\text{SeO}_3^{2-}$	1-БН	$2 \cdot 10^{-7}$	28,0±0,3	-2,1±0,2	-1,6±0,1	-0,95±0,1
$\text{SO}_3^{2-}$	ДБФ	$6 \cdot 10^{-6}$	29,0±0,4	-0,5±0,1	–	-0,9±0,1
$\text{MoO}_4^{2-}$	ДБФ	$2,5 \cdot 10^{-6}$	24,0±0,2	-1,2±0,1	–	-0,7±0,1
$\text{WO}_4^{2-}$	ДБФ	$4,6 \cdot 10^{-6}$	24,3±0,2	-0,8±0,1	–	-0,40±0,05
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	ДБФ	$1,6 \cdot 10^{-5}$	26,6±0,2	-1,25±0,10	–	-1,2±0,1

Для сульфат-, селенат-, селенит-селективных электродов происходит улучшение селективности и уменьшение НПО в ряду пластификаторов: *o*-НФДЭ–ДБФ≈ДДФ≈БЭГС–1-БН. Замена *o*-НФДЭ на 1-БН приводит к уменьшению  $\lg K^{Pot}$  для этих ИСЭ на 0,2–1,0 порядка в зависимости от мешающего иона. НПО для сульфат-, селенат-, селенит-селективных электродов уменьшаются на 0,2–0,65 порядка.

### Заключение

Для большого числа электродов, обратимых к гидрофильным двухзарядным неорганическим ионам, оптимизирован состав мембран по пластификатору. Полученные результаты объяснены с позиций теорий Айгена-Денисона-Рамзи-Фуосса и Борна. Оптимальный для карбонат- и гидрофосфат-селективных электродов пластификатор (*o*-НФДЭ) имеет большое значение  $\varepsilon=24$ , для всех остальных электродов оптимальные пластификаторы (ДБФ и 1-БН) имеют существенно более низкие значения  $\varepsilon$  ( $\varepsilon=5-6$ ). Применение в качестве пластификаторов мембран ДБФ и 1-БН согласуется с теорией Айгена-Денисона-Рамзи-Фуосса, применение же в качестве пластификатора *o*-НФДЭ – с теорией Борна. Таким образом, обе теории не являются универсальными, а, скорее, взаимодополняющими.

### Список использованных источников

1. Mikhelson K.N. Ion-selective electrodes lecture notes in chemistry. Heidelberg-New York-Dordrecht-London: Springer. 2013. 162 p.
2. Pechenkina I.A., Mikhelson K.N. Materials for the ionophore-based membranes for ion-selective electrodes: problems and achievements (review paper) // Rus. J. Electrochem. 2015. Vol. 51, № 2. P. 93–102.
3. Szigeti Z., Vigassy T., Bakker E., Pretsch E. Approaches to improving the lower detection limit of polymeric membrane ion-selective electrodes // Electroanalysis. 2006. Vol. 18, № 13–14. P. 1254 – 1265.
4. Матвейчук, Ю.В. Влияние природы пластификатора на характеристики ионоселективных электродов, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63, № 1. С. 18–22.
5. Dean J.A. Lange's handbook of chemistry. McGRAW-HILL, INC.1999.1291 p.