

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

РАХМАНЬКО Евгений Михайлович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЭКСТРАКЦИИ  
СОЛЯМИ ВЫСШИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ  
В АНАЛИЗЕ

02.00.04 – Физическая химия

02.00.02 – Аналитическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Минск 1994

544  
930.2  
543

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Белорусско-  
го государственного университета

№. 36.502.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,

доктор химических наук,

доктор химических наук,

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00760716 (R)

Ведущая организация:

Институт физико-органической химии АН РБ, г. Минск

Защита состоится "15" марта 1994 г. в ауд. 206  
на заседании Специализированного совета Д056.03.04 при  
Белгосуниверситете по адресу: 220080, Минск, пр. Скорины, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белгосуни-  
верситета.

Автореферат разослан "11" февраля 1994 г.

Ученый секретарь Совета доктор химических наук

Круль Л.П.

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность проблемы.

Благодаря работам Даймонда, Шибоны, Гиндина и других, экстракция четвертичными аммониевыми солями (ЧАС) нашла широкое применение в технологии цветных металлов, редких и рассеянных элементов, атомной энергетике, в частности, для переработки тепловыделяющих элементов.

Аналитическое применение экстракции четвертичными аммониевыми солями на начало данного исследования носило эпизодический характер, несмотря на явные преимущества по сравнению с другими реагентами аналитического назначения, несмотря на то, что экстракция чаще всего развивалась в аналитическом направлении. Причин здесь несколько и главные из них:

- трудности получения достаточно чистых для аналитических целей препаратов высших ЧАС, даже симметричного строения;
- отсутствие ЧАС, хорошо растворимых в инертных растворителях - ароматических и, особенно, алифатических углеводородах, в которых наблюдается наибольшая избирательность экстракции;
- недостаток информации по константам обмена, характеризующих равновесия в области низких концентраций ЧАС чаще встречающихся в анализе, а также отсутствие надежных и простых методов изучения этих равновесий, в особенности для высокогидрофобных анионов;
- незавершенность теоретической базы применения ЧАС в качестве электродно-активных веществ в ионометрии и реагентов в фотометрии.

Т.е. на пути аналитического применения этого класса реагентов имелись достаточно сложные проблемы, для решения которых требовались исследования не столько чисто аналитического, но, в первую очередь, физико-химического плана.

Диссертационная работа выполнялась в рамках научного направления кафедры аналитической химии и лаборатории экстракции и ионометрии Белгосуниверситета по ряду госбюджетных и хоздоговорных тем.

Цель диссертационной работы заключалась в разработке физико-химических основ и конкретных методов применения ЧАС в аналитической химии.



Научная новизна. Предложены и исследованы как аналитические реагенты -

- соли триалкилоктадециламмония, обладающие, в отличие от симметричных ЧАС, высокой растворимостью в ароматических углеводородах и проявляющие повышенную избирательность к гидрофобным анионам;
- соли метил- и этил-дидецилоктадециламмония, обладающие повышенной экстракционной способностью по отношению к небольшим двухзарядным анионам;
- новые экстрагенты, содержащие в молекуле третичную и четвертичную аминогруппы (амин-ЧАС) - соли аминодиалкилэтилентриалкиламмония, которые в случае алкилов  $C_9-C_{10}$  обладают высокой растворимостью в нормальных алифатических углеводородах и обеспечивают до 1000 раз более высокие значения констант обмена гидрофобных металлокомплексных анионов ( $HgBr_3^-$ ,  $HgJ_3^-$ ,  $Zn(CNS)_4^{2-}$ ) на минеральные ( $Cl^-$ ,  $Br^-$  и др.);
- бис-четвертичные аммониевые соли (бис-ЧАС) - соли пента-алкилметилэтилен-бис-аммония, обладающие повышенным сродством к двухзарядным простым и металлокомплексным анионам на фоне однозарядных.

Разработаны методики получения препаратов ЧАС высокой чистоты, пригодные для использования в аналитических целях. Основа методик - экстракционное отделение от примесей и очистка ЧАС в двухфазных системах алифатический углеводород - полярный органический растворитель.

Разработан метод изучения анионообменной экстракции, основанный на использовании в качестве промежуточных анионов кислотных красителей, который позволил накопить банк констант обмена на стандартный хлорид-ион примерно для 110 минеральных, органических и металлокомплексных анионов. Эти данные были использованы для выявления основных закономерностей экстракционного процесса, оптимизации условий применения экстракции в анализе, разработки жидкостных и пленочных ионоселективных электродов (ИСЭ) и выбора условий их применения. Следует сказать, что константы обмена, имеющие значения  $\geq 10^6$  для однозарядных анионов были определены только благодаря разработанной методике и до настоящего исследования в литературе отсутствовали. При помощи предложенной методики возможно определение значений

констант обмена анионов на  $\text{Cl}^-$  ( $K_{\text{Cl}}^A$ ), лежащие в интервале от  $10^{-1}$  до  $10^{15}$ . Ряд полученных таким образом констант обмена использован другими авторами в своих работах.

Установлено, что для дифильных анионов нарушается линейная корреляция между параметрами экстракции и гидратации. Дано объяснение обнаруженному явлению и предложен подход, позволяющий учесть наблюдаемые нарушения при оценке энергий гидратации анионов.

Установлено, что симметричные ЧАС являются наилучшими экстрагентами для анионов с делокализованным зарядом, а амины, особенно первичные и вторичные, — для анионов, заряд которых локализован на двух или трех атомах (карбоксилаты, сульфаты и др.).

Установлено, что ЧАС, в которых один из четырех радикалов метил или этил, проявляют повышенное сродство к небольшим двухзарядным анионам ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и др.).

Показано, что введение фенола и его замещенных в органическую фазу, приводит к нивелированию сродства однозарядных анионов и резкому увеличению экстрагируемости двухзарядных анионов на фоне однозарядных.

Установлено, что мешающее влияние посторонних анионов на потенциал ИСЭ на основе ЧАС носит более сложный характер, чем это следует из уравнения Никольского. Показано, что это вызвано влиянием электрода на приэлектродный слой раствора, которое не учитывается уравнением Никольского. Предложено обобщенное уравнение, предсказывающее влияние данного типа процессов на мембранный потенциал.

Показано также, что нижний предел обнаружения (НПО) ИСЭ на основе ЧАС обусловлен анионообменным вытеснением определяемых анионов из фазы мембраны в приэлектродный слой раствора анионами фона или примесей. Предложены уравнения для расчета НПО.

Установлено, что в экстракционных и электродных системах с участием АКМ основные процессы (обменный или потенциалоопределяющий) осложнены экстракцией нейтральных комплексов металлов (НКМ). Экстракция НКМ снижает условные константы обмена, ухудшает пределы обнаружения, коэффициенты селективности и время отклика ИСЭ. Предложено уравнение учета влияния экстракции НКМ на обменноэкстракционное равновесие.

Практическая значимость работы заключается в разработке новых приемов и конкретных методик применения ЧАС для определения ряда веществ, которые можно перевести в растворах в гидрофобные анионы.

В первую очередь, это соединения металлов и органических кислот. Разработаны экстракционно-фотометрические методики определения следовых количеств  $\text{Bi}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Pb}$ , основанные на экстракционном концентрировании их фазой ЧАС и последующем спектрофотометрировании экстракта в видимой или близкой ультрафиолетовой области.

Разработан ряд оригинальных методик определения металлов и органических веществ, которые переводятся в водной фазе в бесцветные гидрофобные анионы, основанных на использовании в качестве реагентов ЧАС в форме анионных красителей.

Предложены варианты такого определения, позволяющие осуществить предварительное 10-200 кратное концентрирование определяемых анионов при помощи либо самих ЧАС, либо солей аминов. Разработаны методики определения следов цинка, ртути, висмута, алкилсульфатов и высших карбоновых кислот в различных объектах.

Разработаны ионоселективные электроды на анионы  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{PdBr}_3^-$ ,  $\text{Zn}(\text{CNS})_4^{2-}$ ,  $\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}$ ,  $\text{HgJ}_3^-$ ,  $\text{BiJ}_4^-$ ,  $\text{CdJ}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , алкилсульфаты, анионы 2,4 дихлорфеноксисукусной и трихлоруксусной кислот. Электроды отличаются хорошими аналитическими параметрами.

Разработаны прямые потенциметрические и титриметрические (осадительное титрование с потенциметрической индикацией точки эквивалентности) методики определения:

- золота в различных электролитах золочения, промывных водах, сборниках уловителей;
- серебра в различных электролитах серебрения;
- палладия в аммиачно-хлоридных электролитах палладирования и растворах активации;
- цинка в сплавах, водах, почвенных вытяжках;
- ртути в электролитах химического меднения;
- алкилсульфатов в моющих средствах.

Предложен и применен в практике титрант гидрофобных анионсульфат дибүтилдидециламмония.

Разработанные методики внедрены на ряде предприятий: ПО "Интеграл", ПО "Горизонт", ПО "Гранат", часовой завод, завод вычислительной техники - все г. Минск; предприятия п-я В-8321, Ю-9027, В-2954; заводы "Измеритель", г. Новополоцк, приборостроительный г. Витебск, "Атлант" г. Изобильный Ставропольского края, радиолампо-

вый г.Ульяновск, "Ангстрем" г.Москва, КАМАЗ г.Набережные Челны, металлургический завод г.Новокузнецк; а также в практику научных исследований и учебный процесс на кафедре аналитической химии.

Практическое значение имеют методы получения высших ЧАС. По разработанным методикам нарабатывался и поставлялся в рамках договора для завода "Тбилприбор" 1,2 кг ежегодно высокочистых солей ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ) тетрадециламмония для серийного выпуска соответствующих анионоселективных электродов (АСЭ). Разработанные методики получения ЧАС широко используются в научно-исследовательской работе кафедры аналитической химии БГУ и ЛЭИ НИИ ФХП БГУ.

Новизна и практическая значимость разработанных методик анализа и получения чистых ЧАС и электродов подтверждена более чем 60 авторскими свидетельствами СССР.

Автор выносит на защиту:

1. Новое научное направление: физико-химическое исследование основ применения в анализе экстракции солями высших четвертичных оснований.
2. Методики получения и анализа ЧАС, амин-ЧАС и бис-ЧАС, основанные на использовании экстракции в двухфазных системах алифатический углеводород - полярный органический растворитель, а также метод определения констант анионообменной экстракции, основанный на применении кислотных красителей в качестве промежуточных анионов.
3. Банк констант обмена большого числа ( $\approx 110$ ) анионов и констант экстракции кислот для систем на основе растворов ЧАС и аминов в различных растворителях.
4. Обнаружение и объяснение причин нарушения линейной корреляции между параметрами экстракции и гидратации для дифильных анионов. Метод оценки теплот и свободных энергий гидратации дифильных анионов.
5. Новые экстрагенты на основе ЧАС и бис-ЧАС с добавками фенолов, обладающие повышенным сродством к двухзарядным анионам.
6. Ряд новых экстракционно-фотометрических и экстракционно-атомно-абсорбционных методик определения следовых количеств ртути, свинца, кадмия, висмута, цинка, алкилсульфатов, стеаратов Металлов, ЧАС и следов аминов в них.

7. Новые экспериментальные и математические доказательства того, что анионообменная экстракция оказывает более сильное влияние на потенциал ИСЭ на основе ЧАС, чем это следует из уравнения Никольского.

Описание роданидной функции у ИСЭ на анион  $Zn(CNS)_4^{-2}$ .

8. Высокоселективные жидкостные и пленочные электроды на анионы  $Au(CN)_2^-$ ,  $Ag(CN)_2^-$ ,  $PdBr_3^-$ ,  $HgJ_3^-$ ,  $CdBr_4^{2-}$ ,  $Zn(CNS)_4^{2-}$ ,  $Co(CNS)_4^{2-}$ ,  $BiJ_4^-$ ,  $NO_3^-$ , алкилсульфатов и др. и методики их применения в прямом потенциометрическом и титриметрическом вариантах определений. Титрант для осадительного потенциометрического определения анионов.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на следующих конференциях: международной конференции по экстракции ИСЭС-88 (Москва, 1988 г.); XII и XV Менделеевских съездах (Баку, 1982 г., Минск, 1993 г.); всесоюзных конференциях: IУ, У, УI, УII, УIII и IX по химии экстракции (Донецк, 1973; Новосибирск, 1978 г.; Кемерово, 1981 г.; Москва, 1984 г., Красноярск, 1987 г., Сочи, 1991 г.), ионный обмен и хроматография (Воронеж, 1976 г.); III и У - по аналитической химии органических соединений (Москва, 1976 г., 1984 г.), по экстракции (Рига, 1977 г. и 1982 г.), II - по методам концентрирования (Москва, 1977 г.), I и II - по электрохимическим методам анализа (Томск, 1981 г. и 1985 г.), "Ионоселективные электроды и ионный транспорт" и "Сенсоры" (Санкт-Петербург, 1982 г. и 1989 г.), "Методы анализа объектов окружающей среды" (Москва, 1983 г.), "Методы анализа жидких сред" (Тбилиси, 1985 г.), II Всесоюзном симпозиуме по термодинамике ионного обмена (Минск, 1975 г.), Всесоюзном совещании по применению экстракции в технологии неорганических веществ (Апатиты, 1986 г.), I, II, III, IУ, У и УI конференциях по аналитической химии Прибалтийских республик, Белорусской ССР и Калининградской области (Вильнюс, 1974 г., Рига, 1976 г., Минск, 1979 г., Таллин 1982 г., Вильнюс, 1986 г., Рига, 1989 г.), Уральской научно-технической конференции по методам анализа (Устинов, 1985 г.), Санкт-Петербургском городском семинаре по ИСЭ в 1987-1988 годах.

Публикации. Содержание диссертации изложено в более, чем 200 статьях и тезисах докладов, 65 авторских свидетельствах.

### Основное содержание работы

Получение иодидов ЧАС, амин-ЧАС и бис-ЧАС, их очистка, анализ и изучение ассоциации в неполярных растворителях.

Иодиды тетраалкиламмония ( $\text{TAA}^+\text{I}^-$ ) получались алкилированием аммиака иодистым децилом. Синтез проводился при  $t = 120-140^\circ\text{C}$  в слое индивидуального иодистого децила, через который пропускался аммиак. Получение иодидов триалкилоктадециламмония, а также алкил- и диалкилоктадециламина осуществлялось алкилированием октадециламина. В зависимости от того, нужны ли были амины или ЧАС, проводилось соответствующее количество стадий процесса и бралось соответствующее количество галоидалкила. Амин-ЧАС получались алкилированием этилендиамина. Бис-ЧАС получались алкилированием амин-ЧАС иодистым метилом. В результате реакций алкилирования получались смеси, содержащие ЧАС, амин-ЧАС, бис-ЧАС, амины, галоидалкилы, продукты осмоления.

Компоненты реакционных смесей - высшие ЧАС, амины, их соли, галоидалкилы из-за большого радикала практически не растворимы в воде, что обусловлено большим гидрофобным эффектом. Поэтому традиционные экстракционные системы (одной из фаз которых является вода) непригодны для разделения такой смеси и выделения ЧАС из них. Эффективными для решения этой задачи оказались экстракционные системы типа алифатический углеводород - полярный органический растворитель. Полярные фазы таких экстракционных систем обладают слабым сольвофобным эффектом (табл. I), что обеспечивает высокую растворимость в них высших гомологов органических веществ.

Как видно из таблицы I, электролиты (ЧАС, амин-ЧАС, бис-ЧАС, соли аминов) локализуются в полярных фазах таких экстракционных систем, неэлектролиты (амины, алкилы) - преимущественно в углеводородах. Это обусловлено, как следует из таблицы I, очень низкими значениями инкрементов ионогенных групп в таких системах. Для отделения ЧАС от аминов, алкилов и других неэлектролитов реакционная смесь растворялась в диметилформамиде, ацетонитриле или другом полярном растворителе и обрабатывалась индивидуальным алифатическим углеводородом ( $\text{C}_6-\text{C}_8$ ) или их смесью (петролейный эфир) один раз или несколько в зависимости от необходимости. Примеси экстрагировались в углеводородную фазу, ЧАС оставались в диметилформамиде (ДФМФ).

Таблица I. Коэффициенты распределения компонентов реакционной смеси, образующейся при получении триниолоктадецил-аммония иодистого, и инкременты некоторых групп в системах октан - полярные органические растворители

Вещество	Растворитель		
	диметилформамид	ацетонитрил	метанол
$(C_9H_{19})_3C_{18}H_{37}NJ^*$	0,01	0,04	0,5
$(C_9H_{19})_2C_{18}H_{37}N$	$6 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^2$
$(C_9H_{19})C_{18}H_{37}NH$	$2,5 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^1$
$C_9H_{19}I$	5	6	6
$ICH_2$	$11 \cdot 10^{-2}$	0,13	0,10
JNJ	-6,1	-6,4	-3,9

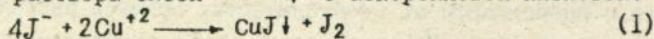
\*Концентрация ЧАС в полярной фазе равна 0,1м.

Перевод ЧАС в формы гидрофобных анионов ( $ClO_4^-$ ,  $SCN^-$ ,  $Pic^-$ , металлосложные анионы) не вызывает трудностей. Перевод в формы гидрофильных анионов ( $NO_3^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и др.) достаточно сложен, особенно когда стоит задача получения больших количеств ЧАС. Для этой цели применялись как традиционные, так и разработанные в данной работе методики.

а) Нитраты высших ЧАС получались 10-15 кратной обработкой 10% раствора иодида ЧАС в смеси  $CHCl_3 + C_3H_7OH$  насыщенным  $NH_4NO_3$  в воде. Добавка  $C_3H_7OH$  осуществляется с целью увеличения  $K_J^{NO_3}$ . Остаточное содержание  $I^-$  в ЧАС, полученных таким образом, не превышает 0,2-0,5%.

б) Нитраты высших ЧАС получались также двукратной обработкой - 10% раствора иодида ЧАС в смеси  $CHCl_3 + C_3H_7OH$  небольшим избытком 1 М  $Pb(NO_3)_2$ . Остаточное содержание  $J^-$  составляет 0,2%. Если необходимо более полное удаление  $J^-$ , раствор ЧАС обрабатывался небольшим избытком  $AgNO_3$ . При этом остаточное содержание иодида в ЧАС снижается до  $10^{-3}\%$ .

в) Сульфатная форма дибутилдидецил-аммония получалась смешением 10% раствора иодидной формы этого ЧАС в пропанол с небольшим избытком водного раствора смеси  $CuSO_4$  с аскорбиновой кислотой.



Аналогично получались сульфаты и других ЧАС. Из нитратных или сульфатных форм, получались бромидные, хлоридные, ацетатные и др.

г) Фторидные формы ЧАС получались многократной обработкой раствора иодида ЧАС в хлороформе бифторидом аммония. На последней стадии проводилась обработка раствора подщелоченным раствором фторида аммония. После отгонки хлороформа перекристаллизацией получались фториды ЧАС высокой чистоты.

Для определения содержания аминов (третичных) в ЧАС была разработана методика, основанная на их отделении в экстракционной системе октан - ДМФА. В присутствии аммиака амины количественно переходили в октан, ЧАС в ДМФА. Октановая фаза затем обрабатывалась 0,01 М NaPic при pH 5-7. В этих условиях амины количественно переводились в пикратную окрашенную форму ( $\epsilon = 6000$ ) и фотометрировались. Метод позволяет определять амины при их содержании в ЧАС от  $1 \cdot 10^{-4}\%$  и выше.

Показатели чистоты получаемых в работе ЧАС приведены в табл. 2.

Таблица 2. Свойства ЧАС, полученных алкилированием аминов, аммиака, этилендиамина, и очищенных экстракционным методом.

ЧАС	Внешний вид	Содержание аминов		Растворимость	
		ос-го в-ва, %	не бо-лее%	октан	толуол
$(C_{10}H_{21})_4Nj$ (ТДА1)	бесцветные кристаллы	99	0,01	$10^{-5}$	$10^{-2}$
$(C_9H_{19})_3C_{18}H_{37}Nj$ (ТЮДА1)	"	96-97	0,02	$10^{-5}$	0,5
$C_2H_5(C_6H_{17})_2C_{18}H_{37}Nj$ (ЭДЮДА1)	светло-желтые	98-99	0,01	$10^{-5}$	1,2
$(C_9H_{19})_2N-CH_2$	светло-желтая вязкая жидкость				
$(C_9H_{19})_3N-CH_2$ (амин-ЧАС)	кристаллизующаяся при длительном стоянии	95-96	0,05	0,5	смешивается
$(C_9H_{19})_3Nj-CH_2$	светло-желтые кристаллы	95-97	0,01	$10^{-5}$	0,2-0,3
$(C_9H_{19})_2CH_3NCH_2$ (бис-ЧАС)					

Исследование ассоциации ЧАС осуществлялось методами распределения и электропроводности и вызвано неясностью вопроса о степени влияния этого процесса на обменно-экстракционные равновесия.

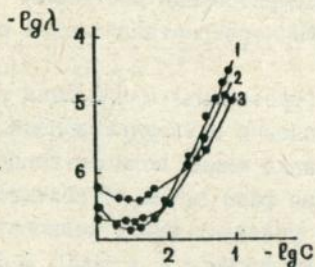
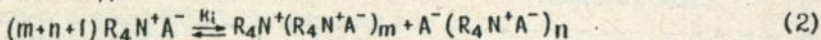


Рис. 1. Билогарифмическая зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации солей трибутилоктадециламмония в толуоле:  
 1 -  $J^-$ ;  
 2 -  $SCN^-$ ;  
 3 -  $Zn(CNS)_4^{2-}$ ,  $Co(CNS)_4^{2-}$

Из рис. 1 видно, что зависимость  $lg \lambda - lg C$  имеет минимум, который четко воспроизводится для всех других высших ЧАС в неполярных или слабополярных растворителях. Положение минимума зависит от природы ЧАС (прежде всего ее аниона) и растворителя. Диссоциация ЧАС во всей области концентраций может быть описана уравнением вида



При  $C \rightarrow 0$  протекает процесс, для которого  $m+n=1$ . При  $m+n > 1$  протекает ионная самоассоциация, которая в области высоких концентраций ЧАС в малополярных и неполярных растворителях может вносить вклад в общий ассоциативный процесс. Это подтверждается высокими электропроводностями концентрированных растворов ЧАС в толуоле,  $CCl_4$  и других растворителях. Количественный расчет вклада ионной самоассоциации в общий ассоциативный процесс представляется сложным, и в данной работе не предпринимался.

Интегральные характеристики процесса самоассоциации (ионной и молекулярной) удобнее всего изучать по распределению ЧАС в подходящих экстракционных системах.

Из рис. 2 видно, что заметное увеличение экстрагируемости (за счет самоассоциации) наблюдается при концентрациях ЧАС выше  $(5+20) \cdot 10^{-4} M$ . И поэтому лишь при более высоких концентрациях сле-

дует ожидать влияния самоассоциации на анионообменные экстракционные равновесия. На практике же заметного влияния не наблюдается и при переходе к более высоким концентрациям экстрагента (рис. 3). Это объясняется близкими степенями самоассоциации ЧАС в форме различных анионов.

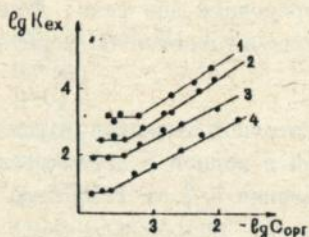


Рис. 2. Билогарифмическая зависимость констант экстракции иодида тридецилэтиламмония от его концентрации в толуоле (1) и с добавками октана - 20% (2), 4% (3), 60% (4).

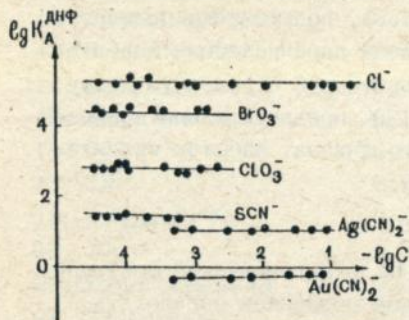
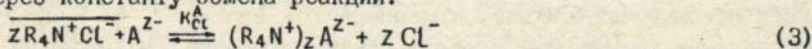


Рис. 3. Билогарифмическая зависимость  $K_A^{ДНФ}$  - концентрация ионообменника (раствор тринилоктадециламмония динитрофенолята в толуоле).

#### Определение констант анионообменной экстракции простых и металлокомплексных анионов.

В литературе по анионообменной экстракции принято оценивать анионообменную экстракционную способность относительно  $Cl^-$ , т.е. через константу обмена реакции:



Прямое определение константы обмена для подавляющего большинства наиболее интересных с аналитической точки зрения анионов невозможно вследствие резкого смещения равновесия реакции (3) вправо и сложности определения очень низких равновесных концентраций  $Cl^-$ -ионов с приемлемой точностью в органической фазе. Разработан простой экстракционно-фотометрический метод определения констант обмена, основанный на использовании ЧАС в форме кислотных

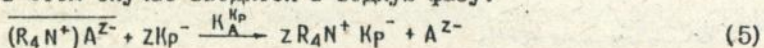
красителей: 2,4,6-тринитро- и 2,4-динитрофенолов, метилового и бутилового оранжевого, тропеолина ОО, метилового красного и др. В принципе константы обмена на анионы этих красителей можно использовать в качестве меры сродства анионов к фазе ЧАС.

Для расчета  $K_A^{KCl}$  достаточно определить фотометрически концентрацию красителя лишь в одной фазе, желательнее там, где его меньше, но для повышения надежности лучше фотометрировать две фазы. Далее, константы обмена на стандартный  $Cl^-$ -ион рассчитываются по формуле:

$$K_{Cl}^A = K_{Kp}^A / (K_{Kp}^{Cl})^Z \quad (4)$$

Благодаря высокой чувствительности и достаточной точности фотометрического определения выбранных красителей в водной и органической фазах этот метод позволяет определять значения  $K_{Cl}^A$  от  $1 \cdot 10^{-1}$  до  $1 \cdot 10^{11}$  для однозарядных анионов).

Однако высокогидрофобные анионы (тетрафенилборат-анион, большое количество металлокомплексных анионов), практически полностью вытесняют даже наиболее гидрофобные анионы перечисленных красителей из фазы ЧАС. В этом случае удобно применять обращенную схему определения констант обмена. Для этого ЧАС предварительно количественно переводится в форму определяемого аниона. Избыток красителя в этом случае вводится в водную фазу:



Измерив равновесную концентрацию  $R_4N^+Kp^-$  в органической фазе, можно рассчитать константу обмена. Эта схема позволяет определять значения  $K_{Cl}^A$  до  $1 \cdot 10^{15}$ .

Большинство констант обмена гидрофильных анионов ( $K_{Cl}^A < 1$ ) находилось только или дополнительно методом прямого обмена на  $Cl^-$  или другие галогенид-ионы, что обусловлено удобством определения их умеренных концентраций ( $10^{-4}$ - $10^{-2}$ М) в равновесных фазах методом неводного потенциометрического титрования.

Наибольшее количество констант обмена получено при использовании в качестве экстрагентов растворов высших ЧАС солей тринилоктадециламмония в толуоле (таблица 3).

Таблица 3. Значения  $\lg K_{cl}^A$  для растворов ТНОДА в толуоле.

№№ ПП	Анион	$\lg K_{cl}^A$	№№ ПП	Анион	$\lg K_{cl}^A$
1.	F <sup>-</sup>	-3,25±0,3	37.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,4±0,15
2.	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	-3,15±0,3	38.	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,7±0,1
3.	OH <sup>-</sup>	-2,80±0,2	39.	CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	2,75±0,2
4.	CH <sub>3</sub> CH(NH <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	-2,55±0,3	40.	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO <sup>-</sup>	2,75±0,25
5.	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-2,45±0,1	41.	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> COO <sup>-</sup>	2,90±0,3
6.	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-2,00±0,3	42.	2,4-Д	3,0±0,1
7.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	-2,00±0,2	43.	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,2±0,1
8.	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	-1,6±0,15	44.	Метилового крас- ного	3,25±0,2
9.	Валина	-1,55±0,2	45.	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO <sup>-</sup>	3,25±0,25
10.	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	-1,5±0,2	46.	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,30±0,2
11.	Норлейцина	-1,0±0,2	47.	J <sup>-</sup>	3,50±0,1
12.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	-0,50±0,1	48.	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COO <sup>-</sup>	3,50±0,1
13.	n-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO <sup>-</sup>	-0,45±0,2	49.	PbAc <sub>3</sub>	3,60±0,4
14.	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-0,35±0,1	50.	HMnO <sub>6</sub>	3,65±0,1
15.	Фенибута	-0,1±0,2	51.	CCl <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	3,65±0,2
16.	Cl <sup>-</sup>	0,00±0,05	52.	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,65±0,2
17.	CN <sup>-</sup>	0,20±0,1	53.	Стиролсульфонат	3,80±0,1
18.	n-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,2±0,2	54.	CBBr <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	3,85±0,2
19.	JO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,3±0,1	55.	SCN <sup>-</sup>	4,15±0,1
20.	Метилтетразолят	0,5±0,3	56.	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,20±0,15
21.	Тетразолят	0,5±0,3	57.	Гептилтетразолят	4,25±0,3
22.	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,55±0,2	58.	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4,35±0,1
23.	o-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO <sup>-</sup>	0,60±0,2	59.	Дифениламиносуль- фонат	4,40±0,12
24.	PbCl <sub>3</sub>	0,85±0,4	60.	Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4,5±0,1
25.	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,0±0,1	61.	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,5±0,2
26.	Изопропилтетразолят	1,15±0,3	62.	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COO <sup>-</sup>	4,7±0,3
27.	Гетероауксина	1,35±0,2	63.	(C <sub>3</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,0±0,2
28.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	1,4±0,1	64.	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5,3±0,1
29.	Br <sup>-</sup>	1,4±0,05	65.	BiCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5,3±0,4
30.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	1,6±0,1	66.	Метилового оран- жевого	5,6±0,2
31.	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COO <sup>-</sup>	1,75±0,3	67.	2,4-Динитрофено- лят	5,70±0,2
32.	CH <sub>3</sub> OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,9±0,2	68.	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,70±0,2
33.	o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (Cl)COO <sup>-</sup>	2,05±0,2			
34.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,15±0,2			
35.	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,25±0,05			
36.	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COO <sup>-</sup>	2,35±0,3			

№№ п/п	Анион	$\lg K_{cl}^A$	№№ п/п	анион	$\lg K_{cl}^A$
69.	PbBr <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,80±0,4	84.	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COO <sup>-</sup>	8,20±0,3
70.	Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	6,05±0,1	85.	HgBr <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8,3±0,3
71.	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,2±0,2	86.	BiBr <sub>4</sub> <sup>-</sup>	8,7±0,4
72.	HgCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,3±0,2	87.	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	9,2±0,4
73.	ДНОК	6,35±0,2	88.	PbJ <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9,50±0,3
74.	TlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6,4±0,4	89.	Бутилового оран- жевого	9,70±0,3
75.	TlAc <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6,45±0,4	90.	TlBr <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10,10±0,4
76.	Au(CN) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6,60±0,1	91.	HgJ <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10,50±0,3
77.	Бенгальского розо- вого	6,85±0,3	92.	AuBr <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10,60±0,4
78.	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,9±0,2	93.	BiJ <sub>4</sub> <sup>-</sup>	11,1±0,3
79.	(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,9±0,2	94.	TlJ <sub>4</sub> <sup>-</sup>	12,70±0,3
80.	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COO <sup>-</sup>	7,05±0,3	95.	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> B <sup>-</sup>	12,80±0,3
81.	Тропеолина 00	7,7±0,3			
82.	Pic <sup>-</sup>	8,15±0,15			
83.	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8,15±0,2			

### Влияние природы аниона на экстракционное средство.

Вопрос влияния природы аниона на экстракционное средство, крайне важный для всех типов экстрагентов, поднимался и поднимается во многих работах. Он тесно связан с влиянием природы анионообменника и его растворителя на анионообменный экстракционный процесс.

Уже в начале исследований анионообменных экстракционных равновесий было отмечено, что большими способностями экстрагироваться обладают крупные анионы. Однако это не всегда так. Увеличение размера сложного аниона не всегда сопровождается усилением его экстрагируемости. Ярким примером является пара J<sup>-</sup> и JO<sub>3</sub><sup>-</sup>.  $K_{Cl}^J$  равно 2000, а  $K_{Cl}^{JO_3} = 10$ . Интересно, что в очень подобной по другим химическим свойствам паре Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> наблюдается обратное  $K_{Cl}^{Cl} = 1$ , а  $K_{Cl}^{ClO_3} = 600$ . Качественно такое поведение объясняется характером распределения зарядов по поверхности в соответствии с электроотрицательностью атомов. Большое различие в электроотрицательностях атомов J (2,6) и O (3,5) приводит к тому, что на атоме J в JO<sub>3</sub><sup>-</sup> сосредоточен положительный, а на маленьких атомах кислорода - большие отрицательные заряды. Это приводит к увеличению гидрофильности при переходе от J<sup>-</sup> к JO<sub>3</sub><sup>-</sup> и к ослаблению экстрагируемости. Значительно

менее различаются электроотрицательности атомов Cl и O (3,15 и 3,5 соответственно), что обуславливает небольшой заряд атомов хлора и меньшие заряды на атомах кислорода в  $\text{ClO}_3^-$ . В результате этот анион оказывается более гидрофобным и лучше экстрагируемым, чем  $\text{Cl}^-$  и даже  $\text{JO}_3^-$ .

Также неоднозначно размер влияет на экстрагируемость органических анионов. Экстракция большинства из них подчиняется принципу аддитивности:

$$e_g K_{\text{Cl}}^A = e_g K_{\text{Cl}}^{\text{пр}} + \sum_{i=1}^n J_i \quad (6)$$

где  $K_{\text{Cl}}^{\text{пр}}$  - константа обмена на  $\text{Cl}^-$  простейшего анионогенного фрагмента анионов данного гомологического ряда ( $-\text{COO}^-$  для анионов карбоновых,  $-\text{OSO}_3^-$  и  $-\text{SO}_3^-$  для алкилсульфатов и алкилсульфонатов соответственно,  $-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$  для аминокислот и т.д.);  $J_i$  - инкременты групп для фаз экстракционной системы, не зависящей от типа экстракционного процесса (молекулярное распределение, экстракция ионных ассоциатов, или ионообменная экстракция).

Таблица 4. Значения  $K_{\text{Cl}}^{\text{пр}}$  и инкрементов групп в  $e_g K_{\text{Cl}}^A$   
Ионообменник - раствор соли ТНОДА в толуоле.

№   Простейший   п   анион или   группа	$K_{\text{Cl}}^{\text{пр}}, J_i$	№   Простейший   п   анион или   группа	$K_{\text{Cl}}^{\text{пр}}, J_i$
1. $-\text{COO}^-$ (алиф.)	-2,10±0,2	9. $-\text{OH}$ (фен.)	-1,90±0,2
2. $-\text{OSO}_3^-$	0,75±0,2	10. $-\text{OH}$ (спирт.)	-2,50±0,2
3. $-\text{SO}_3^-$	0,40±0,1	11. $-\text{C}-\text{O}-$	-0,50±0,2
4. $-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$	-3,35±0,1	12. $-\text{CHO}$ (алиф.)	-1,30±0,2
5. $-\text{CH}_2-$	0,60±0,02	13. $-\text{NH}_2$ (алиф.)	-1,90±0,2
6. $-\text{C}_6\text{H}_5$	2,10±0,1	14. $=\text{NH}$ (алиф.)	-1,95±0,2
7. $-\text{COO}^-$ (аром.)	-0,70±0,1	15. $=\text{N}$ (алиф.)	-3,00±0,2
8. $-\text{CH}_3$	0,80±0,1	16. $-\text{NH}_2$ (аром.)	-1,24±0,2

Данные таблицы 4 могут быть использованы для расчета  $K_{\text{Cl}}^A$  большого массива органических анионов - карбоксилатов, алкилсульфатов и алкилсульфонатов, анионов аминокислот.

Для количественного описания анионообменного средства наиболее часто используется принцип линейных соотношений энергетических параметров экстракции и гидратации анионов.

$$e_g K_{\text{Cl}}^A = v(\Delta g_{\text{гидр}}^A - \Delta g_{\text{гидр}}^{\text{ст}}) \quad (7)$$



$$Eg K_{Cl}^A = B' (\Delta H_{гидр}^A - \Delta H_{гидр}^{Cl}) \quad (8)$$

$b, b'$  - коэффициенты, зависящие от природы экстракционной системы (растворителя и противоиона).

В ряде работ показано, что это соотношение очень хорошо соблюдается для простейших анионов в самых различных экстракционных системах. В работах ряда авторов предприняты попытки на основании данного соотношения корректировать экспериментально определенные энергии гидратации одних анионов и рассчитать энергии гидратации других, для которых эти величины пока экспериментально не определены. Естественно, что эти работы привлекали внимание.

Полученный в данной работе обширный материал по обменному родству анионов позволяет сделать вывод, что такое упрощенное применение принципа ЛСЭ не всегда оправдано.

Формально то, что применение соотношений 7, 8 невозможно для ряда сложных анионов, видно из рис. 4, где наблюдаются многочисленные перемещения анионов в ряду избирательности при плавном изменении сольватирующей способности растворителя. Аналогичное наблюдается и при использовании других растворителей. Обосновать выбор того или иного растворителя как стандартного или наиболее подходящего невозможно. Между тем, одно и то же значение  $\Delta g_{гидр}^A$  может быть получено

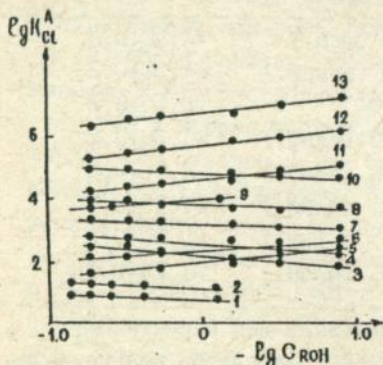


Рис. 4. Влияние добавок гептилового спирта к толуолу на  $Eg K_{Cl}^A$ :

- 1 -  $CH_3OSO_3^-$ ; 2 -  $C_2H_5OSO_3^-$ ;
- 3 -  $C_6H_5COO^-$ ; 4 -  $C_6H_5SO_3^-$ ;
- 5 -  $C_7H_{15}COO^-$ ; 6 -  $CH_3C_6H_4SO_3^-$ ;
- 7 -  $C_8H_{17}COO^-$ ; 8 -  $C_9H_{19}COO^-$ ;
- 9 -  $(C_3H_7)_2NCH_2C_6H_4SO_3^-$ ;
- 10 -  $C_{11}H_{23}COO^-$ ; 11 -  $C_8H_{17}OSO_3^-$ ;
- 12 -  $C_{10}H_{21}OSO_3^-$ ; 13 -  $C_{12}H_{25}OSO_3^-$

только в том случае, если при замене растворителя не меняется ни ряд избирательности, ни равноудаленность (положение) каждого аниона относительно ближайших соседей, как это наблюдается на рис. 5. Поскольку ни первое, ни второе не соблюдается для ряда анионов, рассчитанные энергии гидратации меняются очень резко при переходе от одной экстракционной системы к другой.

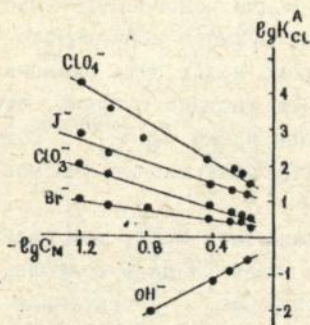


Рис. 5. Зависимость  $\lg K_{Cl}^A$  от логарифма концентрации мономерного гептилового спирта в толуоле.

Наибольшие отклонения уравнений 7, 8 наблюдаются для дифильных анионов с большим гидрофобным радикалом — алкилсульфатов и алкилсульфонатов. Это наводит на мысль, что в поведении радикала заложена причина отклонений. Соотношения 7-8 соблюдались бы, если бы отношение вкладов  $\text{CH}_2$ -групп при увеличении их числа в радикале аниона в  $\lg K_{Cl}^A$  и свободную энергию и энтальпию гидратации было бы равно  $\beta, \beta'$  соответственно для данной экстракционной системы. Что же наблюдается в действительности. Для толуола  $\beta = 0,043$ , а для других растворителей и еще ниже, и сильно зависит от их природы. Вклад  $-\text{CH}_2$ -группы в  $\lg K_{Cl}^A$  для подавляющего большинства растворителей близок к 0,6. Вклад  $-\text{CH}_2$ -группы в  $\Delta g_{\text{гидр}}^A$  составляет 0,7 кдж/моль, т.е. отношение  $J_{\text{ex}}^{\text{CH}_2} / \Delta g_{\text{гидр}}^{\text{CH}_2}$  равно 0,85 и несоизмеримо с  $\beta$ , что и вносит решающий вклад в нарушение уравнения 7. По-видимому, аналогичное наблюдается не только для радикалов, но и вообще для неионогенных участков молекул, т.е. таких, заряд на которых мал или вовсе отсутствует. Так в  $\text{SCN}$ -анионе на атоме углерода имеется лишь небольшой заряд, и этот атом ведет себя подобно гидрофобному радикалу, повышая  $\lg K_{Cl}^A$  против ожидаемой исходя из его  $\Delta g_{\text{гидр}}^A$ .

Очевидно, что более корректно применять соотношения 7, 8 отдельно для ионогенного и неионогенного участков анионов. Причем очень привлекательно применить уравнения 7, 8 для ионогенного участка, ибо нет другого простого метода прогнозирования его экстракционного поведения. Перенос неионогенного участка можно описать на основании инкрементов групп, достаточно полно представленных в литературе.

Возможность применения корреляций 7 и 8 для ионогенного участка аниона экспериментально подтверждается на примере ионогенного участка карбоксилат-анионов,  $\Delta g_{\text{ст}}^{\text{пр}}$  которого может быть оценена, так как известны  $J_{\text{гидр}}^{\text{СН}_2}$  и  $\Delta g_{\text{гидр}}^{\text{АС}}$  ацетат-иона. Из рисунка 6 видно, что  $\Delta g_{\text{гидр}}$  ионогенного участка карбоксилат-аниона и его  $\lg K_{\text{СІ}}^{\text{СОО}^-}$  подчиняется зависимости, характерной для простых минеральных анионов.

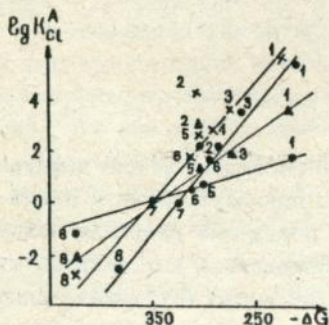


Рис. 6. Зависимость  $\lg K_{\text{СІ}}^{\text{А}}$  для растворов солей ТНОДА в толуоле, хлороформе, гептаноле-0 от свободной энергии (II) и энтальпии (I, III, IV) гидратации анионов:

- I -  $\text{ClO}_4^-$ , 2 -  $\text{SCN}^-$ , 3 -  $\text{J}^-$   
 4 -  $\text{ClO}_3^-$ , 5 -  $\text{NO}_3^-$ , 6 -  $\text{Br}^-$   
 7 -  $\text{Cl}^-$ , 8 -  $\text{COO}^-$ ,

Указанная зависимость позволяет оценить  $\Delta g_{\text{гидр}}^{\text{пр}}$  ионогенных участков различных органических анионов в одной из экстракционных систем и по ним проводить оценку констант обмена сложных анионов в других экстракционных системах.

$$(\lg K_{\text{СІ}}^{\text{А}i})_j = v_j (\Delta g_{\text{гидр}}^{\text{пр}} - \Delta g_{\text{гидр}}^{\text{СІ}}) + \left( \sum_{i=1}^n J_i \right)_j \quad (9)$$

Кроме того, значения  $\Delta g_{\text{гидр}}^{\text{пр}}$  позволяют оценить энергии и энтальпии гидратации анионов, если известны инкременты групп радикала в энергию гидратации.

$$\Delta g_{\text{гидр}}^i = \Delta g_{\text{гидр}}^{\text{пр}} + \sum_{i=1}^n J_i^{\text{гидр}} \quad (10)$$

Проще это сделать для гомологов, поскольку в литературе приведены  $J_{\text{СН}_2}^{\text{гидр}}$ .

Полезными для обобщения данных  $\Delta$  по анионообменной экстракции являются зависимости (табл. 4, 5)  $\lg K_{\text{СІ}} - \lg C_{\text{сп}}$  для бинарных смесей инертного растворителя и спирта. Экспериментально установлено, что наклоны таких зависимостей связаны простым линейным соотношением с энергиями и энтальпиями гидратации анионов (рис. 7).

$$\Delta g_{\text{гидр}}^i = \Delta g_{\text{гидр}}^{\text{СІ}} + dtg \alpha_i \quad (11)$$

$$\Delta H_{\text{гидр}}^i = \Delta g_{\text{гидр}}^{\text{СІ}} + d'tg \alpha_i \quad (12)$$

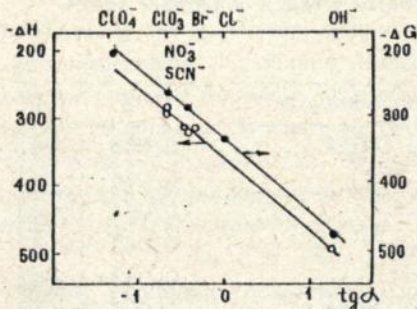


Рис. 7. Корреляции  $\Delta G_{гидр}^i - tg \alpha$  и  $\Delta H_{гидр}^i - tg \alpha$  для неорганических анионов.

где  $d, d'$  - коэффициенты, зависящие от вида стандартной экстракционной системы,  $tg \alpha_i$  - наклон для  $i$ -того аниона.  $\Delta G_{гидр}^i$ ,  $\Delta H_{гидр}^i$ , найденные по формулам 11 и 12 получаются всегда ниже, чем по 7, 8. Далее, они в отличие от полученных по 7, 8 мало зависят от размера радикала, что правильно и вызвано малым вкладом радикала в  $\Delta G_{гидр}^i$  и  $\Delta H_{гидр}^i$ .

Найденные по 11, 12 значения свободных энергий гидратации и энтальпии могут быть использованы для прогнозирования экстракционного сродства анионов в других экстракционных системах.

$$(\lg K_{Cl}^{A_i})_j = \beta_j (\Delta G_{гидр}^{A_i} - \Delta G_{гидр}^{Cl}) + C \quad (13)$$

где  $C$  - вклад неионогенного участка, который в некоторых случаях можно оценить по инкрементам групп.

#### Влияние природы растворителя на анионообменную экстракцию (АЭ).

Варьирование растворителем является наиболее легким способом воздействия на анионообменную экстракционную систему, позволяющим направленно изменять ее свойства. В простейшем случае влияние природы растворителя описывается изменением  $\beta, \beta'$  в уравнениях 7, 8 (таблица 5). Из табл. 5 видно, что меняя растворитель можно повышать или снижать дифференцирование анионообменного сродства. Наибольшее дифференцирование для простейших анионов наблюдается при использовании инертных и основных растворителей, что обуславливает их широкое применение. Кислые растворители - высшие спирты, некоторые галоид-углеводороды - обладают нивелирующим эффектом. Значения  $\beta, \beta'$  для них низкие.

Таблица 5. Значения  $\beta$  и  $\beta'$  для ЧАС и аминов в разных растворителях.

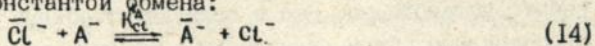
Растворитель	Ионообменник	$\beta$	$\beta'$
Смесь нитробензол-толуол(9:1)	Соли ТНЮДА	0,048	0,047
Толуол	"	0,044	0,043
CCl <sub>4</sub>	"	0,044	0,043
Декан	"	0,043	0,042
Бутилацетат	"	0,043	0,042
CHCl <sub>3</sub>	Соли ТНЮДА	0,030	0,029
Деканол	"	0,012	0,012
Гептанол	"	0,014	0,013
Гексанол	"	0,013	0,012
Толуол	Соли дицетилокта- дециламмония	0,027	0,024
Толуол	Соли октиоктадецил- аммония	0,015	0,014

Однако, влияние природы растворителя на АЭ средство интереснее. Нередко случаи (рис.4), когда наблюдаются не только дифференцирующие-нивелирующие эффекты, но и изменения обменного ряда при замене растворителя, что обусловлено различиями вкладов ионогенной группы и радикала в энергетику процесса. Данный эффект можно применять для повышения избирательности экстракции высших гомологов органических анионов алкилсульфонатов и, в особенности, карбоксилатов на фоне гидрофобных минеральных, металлокомплексных и даже органических (пикрат, ДЦ и др.).

Реальное средство металлокомплексных анионов к фазе ионообменника определяется не термодинамической, а условной константой обмена, влияние природы растворителя на которую разнообразнее. Это вызвано протеканием наряду с ионообменным процессом других. Одним из них является молекулярное распределение нейтральных комплексов металлов.

Константа распределения НКМ, как правило, очень сильно зависит от природы растворителя, может достигать очень больших значений и резко снижать условные константы обмена. Причем этот эффект сильно зависит от концентрации лиганда, определяющей долю молекулярной формы комплекса. Данный процесс усложняет и вид зависимости  $K_{Cl}^{MeLn}$  от концентрации лиганда, затрудняя использование этой зависимости для определения ступенчатых констант нестойкости.

Обращают внимание значительно более высокие значения  $\beta, \beta'$  для нитробензола по сравнению с другими как инертными, так и основными растворителями. Наиболее сильно этот эффект выражен для ионов с делокализованным зарядом, что обусловлено лучшей диссоциацией ЧАС с такими анионами. Начиная со смесей с равным объемным содержанием нитробензола и толуола ЧАС во всех формах в используемом интервале концентраций диссоциированы количественно, и процесс обмена описывается ионной константой обмена:



По такому уравнению обменный процесс протекает и в толуоле, но при очень низких концентрациях. Связь между обычной и ионной константа-ми обмена имеет вид:

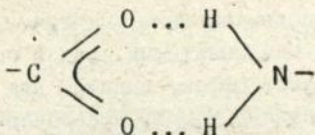
$$K_{\text{Cl}}^{\text{A}} = \frac{K_{\text{асс}}^{\text{A}}}{K_{\text{асс}}^{\text{Cl}}} \cdot K_{\text{Cl}}^{\text{A}*} \quad (15)$$

Отношение  $\frac{K_{\text{асс}}^{\text{A}}}{K_{\text{асс}}^{\text{Cl}}} \ll 1$  для гидрофобных анионов, а  $K_{\text{Cl}}^{\text{A}*}$ , по-видимому, при замене нитробензола толуолом меняется мало. Отсюда следует, что при переходе от "полной" диссоциации (нитробензол) к "полной" ассоциации (толуол) происходит снижение константы обмена примерно в  $\frac{K_{\text{асс}}^{\text{A}}}{K_{\text{асс}}^{\text{Cl}}}$  раз.

Влияние природы катиона анионообменника на обменно-экстракционное средство анионов.

Существенное влияние на анионообменную экстракцию оказывает природа катиона анионообменника. Для обмена однозарядных анионов на однозарядные природа катиона анионообменника сказывается на  $\beta, \beta'$  в уравнениях 7 и 8. Из табл. 5 видно, что  $\beta, \beta'$  снижается при переходе от ЧАС к первичным аминам достаточно сильно. Это влияние аналогично влиянию добавок спиртов к инертным растворителям, но в ряде случаев еще больше выражено и обусловлено более сильной сольватацией кислыми атомами водорода аминных групп гидрофильных анионов, чем гидрофобных. При равенстве количества отрицательно заряженных центров в анионе и положительнозаряженных в катионе проявляется, хотя и не очень резко, специфичность сольватации, приводящей к возрастанию  $K_{\text{Cl}}^{\text{A}}$ . Наиболее хорошо видно это на примере обменной экстракции карбоксилатов.

Наибольшая константа обмена всех изученных галогенидопроизводных карбоксилатов при использовании толуола как растворителя наблюдается для вторичных аминов. Вторичные амины и карбоксилаты содержат по 2 сильно заряженных центра, что, по-видимому, обуславливается хелатный эффект, приводящий к усилению взаимодействия.



Длина радикала ионообменника на значения констант обмена однозарядных анионов существенно не сказывается. Также практически не влияет на них природа центрального атома ониевого катиона.

В работе установлено, что в отличие от обмена однозарядных анионов на однозарядные обмен двухзарядных анионов на однозарядные сильно зависит от строения радикала ЧАС. Так  $K_{\text{Cl}}^{\text{A}}$  для всех изученных двухзарядных анионов ( $\text{CO}_3^{-2}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{SO}_3^{-2}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ ,  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{HPO}_4^{-2}$ ,  $\text{MoO}_4^{-2}$ ,  $\text{CrO}_4^{-2}$ ,  $\text{CdJ}_4^{-2}$ ,  $\text{CdBr}_4^{-2}$ ,  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{-2}$  и др.) в 1,5-50 раз выше при использовании в качестве экстрагентов растворов ЧАС с одним метильным или

этильным радикалом (мДОДАСI, эДОДАСI), чем при использовании ЧАС с длинными радикалами (тНОДАСI и др.). Наибольшее (50 раз) увеличение  $K_{\text{Cl}}^{\text{A}}$  наблюдается в случае небольших двухзарядных анионов  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$ ,  $\text{SO}_3^{-2}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{CrO}_4^{-2}$ ,  $\text{HPO}_4^{-2}$ , меньшее (3 раза) для больших анионов  $\text{CdBr}_4^{-2}$ ,  $\text{CdJ}_4^{-2}$  и еще меньшее (1,5 раза) для аниона  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{-2}$ . Полученный большой массив данных опровергает принятую в теории анионообменной экстракции гипотезу о незначительном влиянии строения радикала ЧАС на анионообменное средство. Как показано выше, эта гипотеза справедлива лишь для обмена однозарядных анионов на однозарядные. Хотя и в последнем случае наличие небольших радикалов (метильного, этильного) в четвертичном катионе приводит к незначительному увеличению констант обмена (1,5-2,5 раза) малых анионов ( $\text{Cl}^-$ ) на крупные ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Pic}$ ).

Обнаруженный эффект высокой экстрагируемости небольших двухзарядных анионов растворами ЧАС с метильным радикалом может быть объяснен особенностями ассоциации в органической фазе. Применяемые органические растворители имеют низкую диэлектрическую проницаемость (2-6), а поэтому ЧАС в них находится, в основном, в виде ионных ассоциатов, которые и определяют в исследованной области концентраций обменно-экстракционный процесс. Нетрудно предположить, что ассоциация по первой стадии в органической фазе будет мало зависеть от строения радикала, ибо имеется возможность близкого подхода двухзарядного аниона к четвертичному азоту. Различия проявляются на второй стадии ассоциации, при присоединении второго четвертичного катиона. Длинные радикалы такого катиона создают стерические препятствия сближению его четвертичного азота с двухзарядным анионом, который уже находит-

ся в "нише". Это приводит к снижению второй константы ассоциации, и как следствие, константы обмена. Наличие метильного или этильного радикала позволяет четвертичным катионам более компактно разместиться вокруг двухзарядного аниона. Из рис. 8 видно, что значения  $K_{Cl}^A$  снижаются по мере удлинения радикала катиона. Однако, заметное снижение  $K_{Cl}^A$  наблюдается лишь до появления гексильного радикала. Дальнейшее изменение длины радикала вплоть до додецильного (катион тетрадецилammония) не приводит к изменению  $K_{Cl}^A$  для двухзарядных анионов. Видно, что при переходе от метильного к этильному радикалу наблюдается небольшое и равное для всех серосодержащих анионов снижение  $K_{Cl}^A$ . Наиболее резкое снижение  $K_{Cl}^A$  наблюдается от пропильного радикала к бутильному.

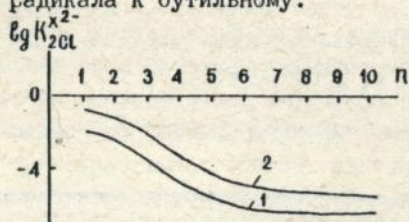
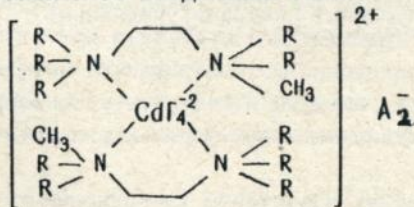


Рис. 8. Зависимость значений  $lg K_{Cl}^A$  для сульфат- (1) и сульфит (2) ионов от числа метиленовых групп в алкильном радикале алкил-дидецилоктадецилammония. Растворитель ЧАС - толуол.

При обмене разнозарядных анионов в ряде случаев сильное влияние оказывает заряд катиона анионообменника. Установлено, что бис-ЧАС с этиленовым мостиком в 10-1000 раз лучше, чем моно-ЧАС, экстрагируют двухзарядные анионные комплексы  $CdCl_4^{-2}$ ,  $CdBr_4^{-2}$ ,  $CdI_4^{-2}$ . Данный эффект объяснен в работе образованием в органической фазе сложного комплексного соединения типа:



Применение экстракции ЧАС для определения гидрофобных анионов.

Анионообменная экстракция ряда комплексных и органических анионов весьма избирательна, что может быть использовано в анализе. Наиболее перспективным представляется применение АЭ для экстрак-

ционно-фотометрических определений, ибо в данном случае достоинство как экстракции, так и фотометрии хорошо сочетаются. При выполнении данного исследования разработан ряд приемов применения АЭ в фотометрии и атомно-абсорбционном анализе.

Ряд металлокомплексных анионов, прежде всего, иодидных, бромидных и роданидных, имеют характерные спектры поглощения в видимой, а чаще всего в близкой ультрафиолетовой области спектра.

Однако их применение для фотометрии в водных средах осложняется наличием множественных поглощающих примесей и поэтому не получило широкого распространения в аналитической практике. Кроме того, не слишком высокие коэффициенты экстинкции ( $\epsilon = 5000 + 20000$ ) ограничивают аналитические возможности.

Применение АЭ позволяет, во-первых, отделить аналитикоактивную форму от большинства (в том числе окрашенных) примесей и, во-вторых, сконцентрировать ее. Максимальный коэффициент распределения наблюдается при самой высокой концентрации ЧАС в выбранном растворителе и сложно зависит от концентрации лиганда. Обычно такая зависимость проходит через максимум, не совпадающий с максимумом на зависимости условной константы обмена от концентрации лиганда.

$$D = \frac{K'_{MeLn} \cdot [R_4N^+L^-]^z}{C_L^z} = \frac{K'_{MeLn} \cdot [R_4N^+L^-]^z}{\alpha \cdot C_L^z} \quad (16)$$

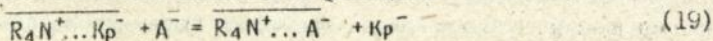
$$\frac{K'_{MeLn}}{C_L^z} = T \quad (17)$$

Величина  $T$  является более однозначным, чем константа обмена, критерием эффективности экстракционной системы. При постоянной  $[R_4N^+Cl^-]$   $T$  проходит через максимум, совпадающий с максимумом зависимости  $D \cdot C_L \cdot C_L$ , соответствующая максимуму, легко находится при оправданных допущениях решением уравнения:

$$d\left(\frac{K'_{MeLn}}{C_L^z}\right) / d[C_L] = 0 \quad (18)$$

Разработаны экстракционно-фотометрические методики определения свинца, ртути, висмута и кобальта, основанные на использовании в качестве аналитико-активных форм их иодидных, бромидных и роданидных комплексов.

ЧАС в форме кислотных красителей (пикриновой кислоты,  $\alpha$ -ДНБ, метилоранжа и др.) использованы для экстракционно-фотометрического определения бесцветных или слабо окрашенных гидрофобных органических или металлокомплексных анионов по реакции:



словия протекания которой подбираются таким образом, чтобы она была смещена в правую сторону. Тогда бесцветный анион вытесняет из органической фазы в водную эквивалентное количество красителя. Фотометрирование одной из фаз позволяет определить концентрации аниона. Условием идеальной пригодности такого типа экстракционного процесса для определения равнозарядных ионов является

$$K_{cl}^A [A^-] \gg 10 K_{cl}^{Kp} [Kp^-] \gg \sum_{i=1}^n K_{cl}^{Bi} [Bi] \quad (20)$$

где  $B_i$  - примесные анионы.

Хорошим для стехиометрических определений является условие обеспечивающее, с одной стороны, достаточно полное замещение красителя определяемым анионом, а, с другой, - незначительное мешающими. Для субстехиометрических определений достаточно

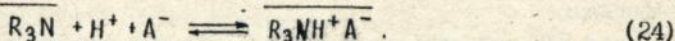
$$K_{cl}^A [A^-] \approx K_{cl}^{Kp} [Kp^-] \geq 100 \sum_{i=1}^n K_{cl}^{Bi} [Bi] \quad (22)$$

Условие 22 полезно разделить на два. Первичным является условие, характеризующее возможности использования экстракционной системы для такого типа определений

$$K_{cl}^A \geq 1000 \sum_{i=1}^n K_{cl}^{Bi} [Bi] \quad (23)$$

Если такая экстракционная система имеется, то практически всегда можно выбрать анионный краситель с  $K_{cl}^{Kp}$  близкой к критерию 21. Учитывая высокое сродство многих гидрофобных анионов к ЧАС, возможно 10-1000 кратное концентрирование определяемых анионов. Для достижения высоких степеней концентрирования в качестве экстрагента используется ЧАС не в форме аниона красителя, а в форме более гидрофильных анионов (например, анионов лигандов при определении металлокомплексных анионов). Экстракт далее "проявляется" обработкой водным раствором красителя с концентрацией, обеспечивающей условие 21, и фотометрируется.

Дополнительные возможности возникают при использовании высших аминов или анилинов для концентрирования гидрофобных анионов сильных кислот.



В кислой среде для гидрофобных анионов этот процесс нацело смещен вправо, обеспечивая высокие степени концентрирования. Экстракт можно промыть водным раствором с фиксированным pH для удаления некоторых примесей, а затем в него вносится раствор ЧАС в форме красителя и обрабатывается щелочным раствором. В этих условиях амины "теряют"

способность удерживать определяемый анион, и он вытесняет эквивалентное количество красителя в водную фазу.

Использование в качестве реагентов растворов ЧАС в инертных растворителях в большинстве случаев позволяет улучшить аналитические параметры экстракционно-фотометрических методик, основанных на использовании в качестве аналитико-активных форм гидрофобных анионов, по сравнению с их определением в виде ионных ассоциатов с катионными красителями.

Применение катионных красителей ограничено из-за их гидролиза областью не слишком сильнощелочных сред. Между тем, определение ряда анионов слабых кислот (карбоновых, фенолов) возможно лишь в сильнощелочных средах. В этом случае ЧАС являются практически незаменимыми. Разработаны экстракционно-фотометрические методы определения высших карбоновых кислот, стеаратов металлов, яичного масла (по продуктам гидролиза - его жировой составляющей), а также кадмия и других металлов.

Разработаны также экстракционно-атомно-абсорбционные методы определения цинка и кобальта из одной пробы, висмута, свинца, кадмия.

#### Влияние экстракционных процессов на функционирование ИСЭ на основе ЧАС

Высшие ЧАС нашли очень широкое применение в качестве электродно-активных веществ (ЭАВ) ИСЭ на гидрофобные анионы. ЧАС являются наиболее сильными из известных соединений электролитами, что обеспечивает доминирование потенциалов, генерируемых их анионами над потенциалами других веществ, специально или случайно находящихся в мембранах. Поэтому для создания нормально функционирующих ИСЭ достаточно небольших концентраций ЧАС (значительно меньших, чем других, допустим солей аминов), что очень важно, как будет показано далее, для снижения пределов обнаружения. Важным является также высокая дифференцирующая способность ЧАС в анионообменной экстракции, что обуславливает высокую селективность ИСЭ на их основе к гидрофобным анионам на фоне гидрофильных.

Далее ЧАС являются солями очень сильных оснований и поэтому, в отличие от солей аминов и диаминных комплексов металлов, не подвергаются гидролизу даже в сильнощелочных средах, что обуславливает возможность изготовления на их основе ИСЭ на анионы слабых кислот (карбоксилатов, фенолятов и др.).

Связь экстракционной и электродной селективности видна из урав-

нения Никольского-Эйзенмана.

$$E = E_0 + \theta \lg(C_A + \frac{U_B}{U_A} K_A^B C_B) \quad (25)$$

Поскольку  $\frac{U_B}{U_A}$  близко к 1, селективность электрода определяется константой обмена  $K_A^B$  при близких константах ассоциации.

Уравнение 25 учитывает лишь влияние раствора на мембрану электрода. При этом предполагается, что если  $V_p \gg V_m$ , то влиянием мембраны на раствор можно пренебречь. Однако, мембрана представляет собой концентрированную по определяемому иону среду, и поэтому может очень сильно изменить концентрации определяемого и мешающего ионов даже во всем объеме анализируемого раствора, тем более в приэлектродном его слое. Дело в том, что этот слой практически неподвижен даже при очень сильном перемешивании раствора.

Уравнение для фазового потенциала с учетом влияния мембраны на анализируемый раствор имеет вид:

$$E = E_0 + \theta \lg \frac{1}{2} (C_A + K_A^B (C_B - C_A^-) + [(C_A + K_A^B (C_B + \bar{C}_A))^2 + 4 K_A^B (1 - K_A^B) C_A C_B]^{1/2}) \quad (26)$$

В данном уравнении, выведенном на основании допущения близости объемов мембраны и раствора, в которых устанавливается равновесие, и констант ассоциации соответствующих форм, фигурирует концентрация электродноактивного вещества  $\bar{C}_A$ . Оно, при условии незначительного влияния мембраны на раствор, сводится к уравнению Никольского, а при условии еще и малого влияния раствора на мембрану - к уравнению Нернста. Полученное уравнение позволяет объяснить появление половинных наклонов и S-образных кривых при градуировке электродов в растворах более гидрофильных и более гидрофобных ионов соответственно и полуколичественно предсказать условия, необходимые для этого.

Половинные наклоны появляются при условии

$$C_A = 0, 1 - K_A^B \approx 1, C_B \gg C_A, \frac{K_A^B C_B}{4 C_A} \leq 1 \quad (27)$$

т.е. когда в анализируемом растворе имеется избыток гидрофильных анионов. Тогда 26 превращается в

$$E = E_0 + \frac{\theta}{2} \lg (K_A^B \bar{C}_A C_B) \quad (28)$$

из которого также следует наличие зависимости E от  $\bar{C}_A$

S-образные зависимости появляются для  $K_A^B \gg 1$  при переходе от  $\bar{C}_A > C_B$  к  $\bar{C}_A < C_B$ , т.е. когда в анализируемом растворе присутствует переменная концентрация много более гидрофобного аниона. При этом потенциал скачком изменяется от

$$E = E_0 + \theta \lg C_B \quad \text{для} \quad \bar{C}_A > C_B \quad (29)$$

$$\text{до} \quad E = E_0 + \theta \lg K_A^B C_B \quad \text{для} \quad \bar{C}_A < C_B \quad (30)$$

Скачок потенциала, равный  $\theta \lg K_{AB}^B$ , наблюдается при  $C_A \approx C_B$  (рис. 9).

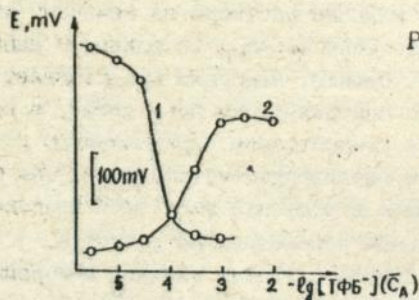


Рис. 9. Электродные функции жидкостного  $ClO_4^-$ -ИСЭ. 1 - концентрация ТНОДА  $ClO_4^- = 4,5 \cdot 10^{-5} M$ ;  $[TFB^-]$  меняется; 2 -  $[TFB^-] = 1 \cdot 10^{-4} M$ , концентрация ТНОДА  $ClO_4^-$  меняется.

Иногда этот случай реализуется при многократной отмывке электрода фоновым раствором, содержащем маломешающие его работе ионы, или даже дистиллированной водой, в которой всегда есть примеси таких ионов ( $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^+$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$  и др.) (рис. 10). Часть ЭАВ на поверхности пленки при такой отмывке переходит в форму гидрофильного иона. Затем при градуировке электрода происходит обратный процесс - вытеснение гидрофильных ионов, определяемым, обедняющий приэлектродный слой по последнему. И лишь при  $C_A \gg C_B$  этот эффект становится незначительным.

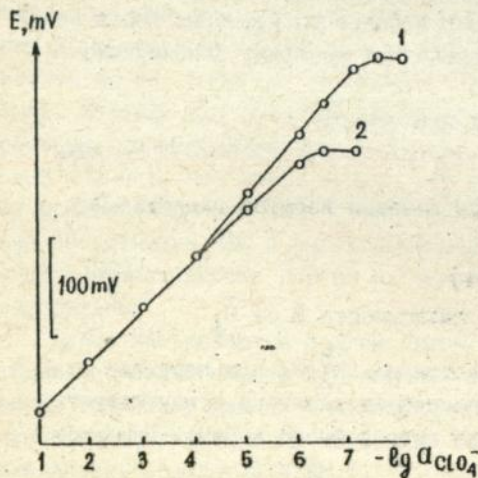


Рис. 10. Электродные функции пленочного  $ClO_4^-$ -СЭ: 1 - при отмывке дистиллированной водой; 2 - при отмывке  $1 M NaHCO_3$

Новый подход для объяснения и предсказания нижних пределов функционирования ионоселективных электродов.

В базовом уравнении потенциометрии (уравнение Нернста) отсутствует информация о пределах функционирования или обнаружения ИСЭ. Между тем, все известные электроды в незабуференных средах имеют нижние (НПО), а многие и верхние (ВПО) пределы обнаружения, существенно ограничивающие возможности их аналитического использования.

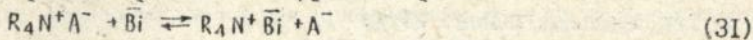
В работах ряда авторов показано, что пределы функционирования ряда жидкостных анионселективных электродов на основе ионных ассоциатов определяются концентрациями экстрагированных в анализируемые растворы из фаз мембраны ЭАВ. Растворимость ЭАВ в воде можно снижать путем применения гидрофобных противоионов практически до бесконечности и, казалось бы, также будет снижаться НПО. На практике же НПО ИСЭ с некоторого момента мало зависят от гидрофобности противоиона. Так, переход от сравнительно гидрофильных катионов красителей и диаминных комплексов металлов к высокогидрофобным катионам четвертичных аммониевых солей при изготовлении анионселективных электродов (АСЭ) не приводит к заметному снижению НПО.

Были измерены концентрации катионов тетрадециламмония, тринонил-октадециламмония и др. в насыщенных водных растворах их бромидов экстракционно-фотометрически с метиловым оранжевым. Оказалось, что концентрация катионов ЧАС в этих растворах ниже  $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ , в то время как НПО ИСЭ на основе их бромидных солей  $\approx 10^{-5} \text{ M}$ .

Таким образом, растворимость ЭАВ является хотя и очевидной, но не единственной причиной появления НПО, а для большинства ИСЭ к тому же далеко не главной.

На основании исследования ряда ИСЭ на основе высших ЧАС установлено, что главной причиной появления НПО является ионообменный экстракционный процесс, протекающий на границе мембрана/раствор, действие которого распространяется на граничные слои раствора и мембраны.

Этот процесс протекает следующим образом:



где  $A^-$  — определяемый анион,  $R_4N^+A^-$  — ЭАВ,  $\bar{B}i$  — посторонние анионы, находящиеся в растворе в виде множественных примесей,

либо вносимые специально — лиганды, компоненты буферного раствора или солевого фона.

НПО, в большинстве случаев, обусловлен определяемым анионом, вытесненным из фазы мембраны в приэлектродный слой раствора по уравнению 31. Концентрация вытесненных ионов может быть найдена из константы обмена при условии равенства объемов слоев мембраны и раствора, в которых устанавливается равновесие, и отсутствия в момент погружения электрода ЭАВ в форме посторонних ионов. Т.е.  $[R_4N^+B_i^-] = 0$  для ИСЭ в исходном состоянии. Тогда для равнозарядных ионов

$$\text{НПО} \approx (\bar{C}_A \cdot C_B \cdot K_A^B)^{1/2} \quad (32)$$

для одного мешающего иона. Если мешающих ионов много, то

$$\text{НПО} \approx \left( \sum_{i=1}^n \bar{C}_A \cdot C_{B_i} \cdot K_A^{B_i} \right)^{1/2} \quad (33)$$

Наиболее удобно проверять эту концепцию на примере ИСЭ на анионные комплексы металлов, ибо в этом случае в анализируемый раствор вводится избыток анионов лигандов.

В общем случае для ИСЭ на однозарядные АКМ с однозарядными лигандами уравнение для НПО будет иметь вид:

$$\text{НПО} \approx \left[ \left( \frac{1}{2} \right)^2 K_{\text{MeLn}}^L \cdot \bar{C}_A \cdot C_L^z \cdot \alpha \right]^{1/2+1} \quad (34)$$

Данное уравнение выведено исходя из допущения, что до контакта электрода с раствором  $\bar{C}_L = 0$  и

$$(\bar{C}_L)_{\text{равн}} = z [\text{Me}]_{\text{равн}} \quad (35)$$

В случае жидкостных цинк-роданидных электродов рассчитанные и экспериментальные пределы обнаружения различаются не более чем в 2 раза, и с учетом невысокой стабильности потенциалов на уровне предела обнаружения и приближенности расчетов, это является по существу совпадением. Рассчитанные по уравнению 34 НПО пленочных электродов оказываются более высокими, чем экспериментальные. По-видимому, это связано с нестрогостью допущений, принятых при выводе уравнений. Главной причиной несовпадения рассчитанных и экспериментальных НПО является несоблюдение условия 35. Обычно перед определением электрод отмывают дистиллированной водой или фоновым раствором. При этом в поверхностном слое мембраны накапливается ЭАВ в форме примесей, обычно гидrophильных ионов. Тогда

$$(\bar{C}_L)_{\text{равн}} > z [\text{Me}]_{\text{равн}} \quad (36)$$

а значит экспериментальный НПО оказывается ниже рассчитанного.

Интересно, что "завышение" рассчитанных НПО для всех изученных ИСЭ на АКМ составляет 3-10 раз. Это позволяет ввести поправочный коэффициент в уравнение 34. Тогда

$$\text{НПО} \approx 0.17 \left[ \left( \frac{1}{Z} \right)^2 K_{\text{MeLn}}^L \cdot \bar{c}_A \cdot c_L^z \cdot \alpha \right]^{1/2+1} \quad (37)$$

Расчеты по данному уравнению дают НПО, близкие к экспериментальным.

ИСЭ на основе ЧАС на гидрофобные анионы  
и их применение.

Одно из наиболее плодотворных направлений использования ЧАС в ионометрии – разработка ИСЭ на АКМ, предназначенных, прежде всего, для определения аналитических концентраций металлов в различных объектах.

ИСЭ на некоторые металлокомплексные анионы ( $\text{Zn}(\text{CNS})_4^{2-}$ ,  $\text{HgJ}_3^-$ ) по селективности не уступают лучшим электродам на основе нейтральных переносчиков.

Необходимо отметить, что ионы тяжелых металлов обычно имеют степень окисления 2, 3 и более, склонны поэтому к образованию гидросококомплексов, а также комплексов с различными анионами и нейтральными лигандами. Поэтому в реальных растворах ионы таких металлов связаны. При этом степень связанности зависит от концентрации и природы лигандов, а также pH раствора, предельные или оптимальные значения которых не всегда просто обеспечивать и контролировать. Поэтому такие электроды часто позволяют определять лишь активность катиона в анализируемом растворе (что необходимо иногда), но не аналитическую концентрацию (что необходимо чаще всего).

Для выполнения измерений с помощью таких ИСЭ в анализируемый раствор вносится избыток избранного анионного лиганда, образующего комплексы с металлом. При этом концентрация аналитико-активного комплекса (как правило, одно-, в худшем случае, двухзарядного) равна или пропорциональна общей концентрации определяемого металла в исследуемом растворе:

$$C_{\text{MeLn}} = \frac{(C_{\text{Me}})_{\text{общ}}}{\alpha} \quad (38)$$

где  $(C_{\text{Me}})_{\text{общ}}$  аналитическая брутто-концентрация металла в растворе,  $\alpha$  – коэффициент, зависящий, в первом приближении, только от концентрации лиганда.

Одним из важнейших факторов, ответственных за величину потенциала ИСЭ, обратимых к анионным комплексам металлов, является концентрация лиганда. Типичные кривые зависимости  $E - \lg C$  приведены на рис. 11.

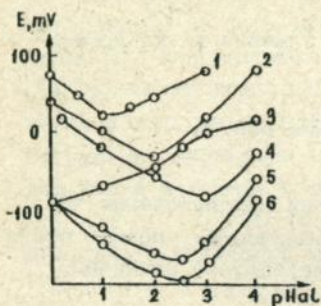


Рис. 11. Влияние концентрации лиганда на потенциал пленочных  $\text{HgCl}_3^-$  (1),  $\text{HgBr}_3^-$  (2),  $\text{HgJ}_3^-$  (4),  $\text{PbBr}_3^-$  (3,5,6) СЭ в отсутствие (3) определяемого металла, при  $1 \cdot 10^{-4}$  М (1,2,4,6) и  $1 \cdot 10^{-5}$  М его концентрациях.

В точке минимума потенциала концентрация аналитико-активной формы близка к максимальной, но несколько ниже ее и относительно слабо зависит от концентрации лиганда (изменение  $C$  на  $\pm 20\%$  практически не сказывается на величине потенциала). Благодаря этому обстоятельству при использовании ИСЭ на АКМ в области минимума достигается высокая точность потенциометрических измерений.

Селективность ИСЭ на АКМ при корректном определении  $K_{\text{сел}}$  совпадает с селективностью анионообменной экстракции в соответствующих условиях или весьма близка к ней. Максимальная селективность по отношению к минеральным и органическим анионам достигается при концентрациях, соответствующих минимумам на кривых  $E - \lg C_L$ .

Характеристика разработанных ИСЭ на основе ЧАС на некоторые металлокомплексные и органические анионы.

Пределы обнаружения разработанных ИСЭ на галогенидные комплексы  $\text{Hg}$  (II),  $\text{Bi}$  (III),  $\text{Cd}$  (II),  $\text{Pd}$  (II) снижаются при переходе от хлоридных комплексов к иодидным, что объясняется ростом  $T$  критерия. Одновременно снижаются  $K_{\text{сел}}$  по отношению, прежде всего, к органическим и минеральным анионам, т.е. аналитические параметры наблюдаются у ИСЭ на иодидные комплексы ионов этих металлов. Однако, в кислых средах в присутствии даже не очень сильных окислителей  $\text{J}^-$  способен образовывать очень гидрофобные анионы  $\text{J}_3^-$ , сильно мешающие определениям. В таких случаях предпочтительнее использовать бромидные комплексные анионы, что обусловлено большей стойкостью  $\text{Br}^-$  ионов к окислению и меньшей гидрофобностью образующихся  $\text{Br}_3^-$ . Трудно использовать на практике иодидные комплексы и для электрода для определения  $\text{Pb}$  (II) и  $\text{Pd}$  (II) из-за низкой растворимости

их иодидов, особенно в случае последнего.

ИСЭ на роданидные комплексы цинка и кобальта стоят особняком из-за особенностей комплексообразования в системе. В отличие от других для них не наблюдаются минимумы на очень информативных кривых типа  $E - \lg C_L$  при фиксированной концентрации определяемого металла. Во всем интервале роста концентраций  $SCN^-$  -ионов потенциал электрода резко снижается (рис.12).

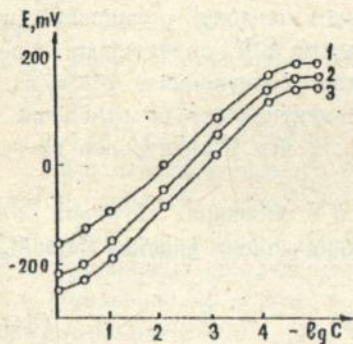


Рис. 12. Зависимость потенциала цинкроданидного электрода от  
1 - без фона;  
2 - на фоне  $0,01M ZnCl_2$ ;  
3 - на фоне  $0,1M ZnCl_2$

(39)

Согласно имеющимся в литературе значениям констант нестойкости до достаточно высоких концентраций  $SCN^-$ -ионов ( $1M$ ) цинк в растворе находится в форме  $Zn^{2+}$  или  $Zn(CNS)^+$ . В разбавленной области (до  $\sim 0,01M$ )

$$\alpha = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[SCN^-]^4} \quad (40)$$

и

$$E = E_0 + 4\theta \lg [SCN^-] + \theta \lg \frac{[Zn]_{общ}}{K_1 K_2 K_3 K_4} = E'_0 + 4\theta \lg [SCN^-] \quad (41)$$

В средней области  $0,01-1M$

$$\alpha = \frac{K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{[SCN^-]^3} \quad (41)$$

и

$$E = E'_0 + 3\theta \lg [SCN^-] \quad (43)$$

Наблюдаемые на рис.12 экспериментальные наклоны меняются от  $\approx 4\theta$  в разбавленной области до  $\approx 3\theta$  - в средней. Это создает дополнительные трудности для прямого потенциометрического определения

цинка (хотя и не исключает его), ибо требуется создать в градуировочном и анализируемом растворах одинаковые (с высокой точностью 1%) концентрации  $SCN^-$ . Поэтому эти электроды предпочтительнее использовать в режиме потенциометрического титрования. Наибольшее значение из этих ИСЭ имеет "цинковый", что обусловлено его низким пределом обнаружения и высокой селективностью. По селективности он сравним с лучшими ИСЭ на основе краун-эфиров.  $Co(CNS)_4^{2-}$ -селективный электрод уступает "цинковому", однако представляет интерес в связи с отсутствием на данный момент серьезной альтернативы. Электроды в отсутствие в анализируемых растворах  $Zn$  и  $Co$  показывают неплохую роданидную функцию, т.е. могут быть использованы в качестве  $SCN^-$ -селективных. Средний наклон этой функции 70-80 мВ, а предел обнаружения  $\sim 10^{-5}$ м/л. Особенностью их является более высокая селективность по отношению к гидробным анионам ( $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $J^-$  и др.), чем у электродов на основе роданидной соли ЧАО.

Изменение потенциала этих электродов в растворах лигандов объясняется двумя факторами: вытеснением роданид-ионами анионов  $Me(SCN)_4^{2-}$  в приэлектродный слой раствора

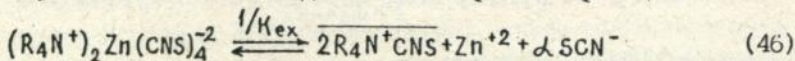
$$[Me(SCN)_4^{2-}] \sim \sqrt[3]{[SCN^-]^2 \cdot \bar{C}_A / K_{SCN}^{Zn(SCN)_4}} \quad (44)$$

и участием лигандов в равновесии комплексообразования (описывается  $\alpha$ )

При условии, что  $\bar{C}_A$  меняется мало

$$E = E_0 + \lg \left[ \frac{\sqrt[3]{[SCN^-]^2 \cdot \bar{C}_A}}{K_{SCN}^{Zn(SCN)_4}} / \alpha \right] = E'_0 + \frac{\theta}{3} \lg \frac{\bar{C}_A \cdot [SCN^-]^2}{K_{SCN}^{Zn(SCN)_4} \cdot \alpha^2} \quad (45)$$

Из рис.13 видно, что это уравнение хорошо описывает потенциалы  $Zn(CNS)_4^{2-}$  ИСЭ. Уравнение 45 выведено при условии, что можно пренебречь изменением  $[SCN^-]$  за счет выхода их из мембраны по реакции



и поэтому "видит" появления нижнего предела обнаружения, который обусловлен протеканием именно этого процесса. НПО по роданид-ионам может быть оценен следующим образом:

$$K_{ex} = \frac{K_{Zn(SCN)_4}}{[SCN^-]} \quad \text{для } [SCN^-] \leq 0,01 \quad (47)$$

Тогда нижний предел обнаружения  $[SCN^-]$  ионов, если  $(C_A)_{исх} \approx (C_A)_{равн}$  находится по уравнению

$$НПО = (C_A / 16K_{ex})^{1/5} \quad (48)$$

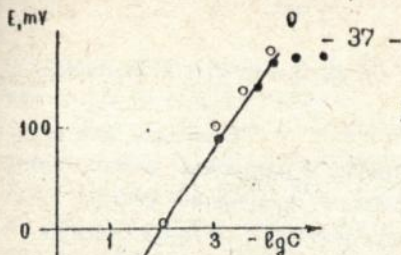


Рис. 13. Сравнение экспериментальной (линия) и рассчитанной (кружки) роданидной функции цинкроданидного пленочного электрода.

полученному в предположении, что в граничных слоях электрода и раствора

$$[Zn^{+2}] = \frac{1}{2} [R_4N^+SCN^-] = \frac{1}{2} [SCN^-] \quad (49)$$

Для цинкроданидного электрода условие  $(C_A)_{равн} \approx (C_A)_{исх}$  выполняется, если  $(C_A)_{исх} \geq 10^{-3} M$ . Интересно, что при  $(C_A)_{исх} < 10^{-3} M$  этот электрод работает нестабильно или вовсе не работает. Ясно, что это обусловлено разуплотнением ЭАВ по реакции 46.

Уравнение 48 хорошо предсказывает НЮ по  $SCN^-$ -ионам жидкостного цинкроданидного ИСЭ и дает завышение по сравнению с экспериментальным значением для пленочных. Объясняется это, как и в случае других пленочных ИСЭ, накоплением  $R_4N^+SCN^-$  в мембране при предыдущих контактах с раствором. Тогда

$$\frac{1}{2} [R_4N^+SCN^-] > [Zn^{+2}] = \frac{1}{2} [SCN^-] \quad (50)$$

и  $[SCN^-]$ , переходящая из мембраны в раствор снижается.

Роданидная функция цинкроданидного электрода может быть использована в практике для определения содержания  $SCN^-$  на фоне избытков  $J^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $Bi^-$  и других анионов. Однако, представляется более интересной в аналитическом плане не "чистая" роданидная функция, а роданидная функция на фоне постоянной концентрации цинка (рис. 12). Роданидная функция такого типа отличается большой стабильностью и большой селективностью. Причем селективность к роданид-ионам повышается с ростом концентрации цинка. При 0,1 M фоновой концентрации возможно (рис. 12) селективное определение роданидов на фоне даже таких гидрофобных анионов, как пикрат,  $Ag(CN)^-$ ,  $Au(CN)^-$ ,  $ClO_4^-$  и др.

Лигандные функции наблюдаются также для ИСЭ на анионы  $HgCl_2^-$ ,  $HgBr_2^-$ ,  $HgJ_2^-$ ,  $BiBr_4^-$ ,  $BiJ_4^-$ ,  $PdBr_3^-$ ,  $CdJ_4^{2-}$ ,  $CdBr_4^{2-}$ . Предложенный подход применим для их описания. Однако, детально они не рас-

смагивались, ибо слабее выражены и не столь интересны в аналитическом плане.

Предложенный ИСЭ на анион  $Zn(CNS)_4^{2-}$  применен для прямого потенциометрического определения цинка в различных водах, почвах и других объектах. Эффективным оказалось применение ИСЭ на анион  $Zn(SCN)_4^{2-}$  для титриметрического определения 0,5-100% содержащий цинка в различных сплавах и других объектах.

ИСЭ на анионы  $Au(CN)_2^-$  и  $Ag(CN)_2^-$ , хотя и относятся к группе электродов на АКМ, по свойствам скорее напоминают обычные электроды на минеральные и органические анионы. Это обусловлено тем, что из-за крайне высокой прочности именно этих комплексных соединений на потенциал ИСЭ практически не влияет концентрация цианид-иона. Далее эти электроды можно отнести к электродам специального назначения, ибо их удобно применять лишь для определения  $Au(I)$ ,  $Au(III)$  и  $Ag(I)$  в цианидных формах. Поскольку цианидные комплексные соли этих металлов находят широкое применение, то такие специальные электроды представляют немалый интерес. Причем они одинаково удобны при использовании, как в режиме прямой потенциометрии, так и потенциометрического титрования.

ИСЭ на анионы алкилсульфатов (АС) и алкиларилсульфонатов (ААС) на основе жидких анионообменников или ионных ассоциатов исследовались многими авторами. Исходя из избирательности экстракции легко показать, что лучшими ЭАВ этого типа электродов являются ЧАС. При определении АС и ААС на фоне гидрофильных анионов ( $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Br^-$ , карбоксилаты и др.) в качестве пластификатора более пригодны эфиры фталевой кислоты,  $\alpha$ -бромнафталин и другие подходящие инертные или основные вещества. Напротив, для случая, когда примесями являются гидрофобные анионы с делокализованным зарядом ( $ClO_4^-$ ,  $J^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $Pic^-$  и др.) в качестве растворителей (пластификаторов) следует выбирать высшие спирты. Лучшая сольватация алкилсульфатов и алкиларилсульфатов (разумеется по ионогенной группе) обеспечивает нивелирование средства этих групп ( $-SO_3^-$  и  $-OSO_3^-$ ) и анионов с делокализованным зарядом. Наличие же радикала в АС и ААС ионах, вносящего большой и независимый от природы пластификатора вклад в средство к ЧАС, обеспечивает высокую избирательность ИСЭ.

Интерес большинства к электродам на АС и ААС обусловлен возможностью их применения для анализа сточных и природных вод, загрязняемых анионными ПАВ. Это связано с тем, что применяемая сейчас ЭФ

методика определения АС и ААС достаточно трудоемка и не всегда дает надежные результаты.

Однако, ИСЭ на АС и ААС, как разработанные в данной работе, так и в других, вряд ли удобны для решения экологических задач. Дело в том, что АС и ААС, входящие в АПАВ, представляют собой смеси веществ, содержащих одну и ту же ионогенную группу, но различные (по длине) радикалы. Причем, составы этих смесей от партии к партии различаются.

Отклик любого АС или же ААС электрода резко зависит от длины радикала

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \theta \lg \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cdot 4^{(n-K)} \quad (51)$$

где  $K$  - число атомов углерода в алифатической цепи АС или ААС в ЭАВ;  
 $N$  - число атомов углерода в цепи определяемого АС или ААС,  $C_n$  - его концентрация.

Ясно, что при одной и той же концентрации АС или ААС потенциал ИСЭ будет резко зависеть от состава смеси, точнее от  $N$ , что крайне затрудняет прямые потенциометрические измерения. Как выход в некоторых работах предполагается градуировка ИСЭ по реальной смеси и затем использование его для анализа сточных и природных вод методом прямой потенциометрии. Однако, вряд ли такое определение будет надежным из-за нестабильности состава смеси АС и ААС, особенно, если учесть, что измерения необходимо выполнять на уровне концентраций, близких к НЮ.

ИСЭ на анионы  $Au(CN)_2^-$ ,  $Ag(CN)_2^-$ ,  $HgJ_3^-$  применены в вариантах прямой потенциометрии. На первый взгляд, определение золота в электролитах золочения с помощью данного электрода особых сложностей не представляет, ибо отсутствуют сильно мешающие примеси. Оказалось, однако, что часть  $Au$  (до 5%) присутствует в виде  $Au(CN)_4^-$ , имеющего более высокое сродство к фазе ЧАС.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \theta \lg ([Au(CN)_2^-] + 16[Au(CN)_4^-]) \quad (52)$$

В результате измерения, выполненные с электродом, градуированным по растворам  $KAu(CN)_2$ , в электролитах дают завышенные результаты. Положение спасает введение в фоновый электролит гидразина, переводящего  $Au(III)$  в  $Au(I)$ . Разработаны конкретные методики определения золота в электролитах золочения, промывных водах и отстойниках, которые к настоящему времени внедрены на большом количестве

предприятий. Определение серебра в цианистых электролитах серебра с помощью  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  СЭ особых сложностей не вызывает. Значительные трудности возникают при анализе бесцианистых электролитов серебрения, содержащих избыток  $\text{SCN}^-$ -ионов, сильно мешающих определению  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  из-за близости родства их к фазе ЧАС.

Предложено окислительное разложение  $\text{SCN}^-$ -ионов действием  $\text{H}_2\text{O}_2$ , после которого возможно потенциметрическое определение  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ -ионов, устойчивых к перекиси. Разработаны и внедрены на ряде предприятий страны методики определения серебра в различных электролитах серебрения, промывных водах и т.д. Электрод на  $\text{HgJ}_3^-$  анион применен для определения микроконцентраций ртути в электролитах химического меднения. Разработана и внедрена в аналитическую практику конкретная методика.

Большинство предложенных ИСЭ применены для индикации точки эквивалентности при осадительном потенциметрическом титровании металлокомплексных и органических анионов. В качестве универсального титрования использован сульфат дибутилдециламмония, который образует трудностворимые осадки с  $\text{J}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Pic}^-$ ,  $\text{ДФХ}^-$ , алкилсульфат- (начиная с  $\text{C}_4$ ), нафталиндисульфат-,  $\text{HgJ}_3^-$ ,  $\text{HgBr}_3^-$ ,  $\text{CdJ}_4^{2-}$ ,  $\text{CdBr}_4^{2-}$ ,  $\text{PdBr}_3^-$ ,  $\text{BiJ}_4^-$ ,  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Au}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Zn}(\text{CNS})_4^{2-}$ -ионами.

Разработаны титриметрические методики для точного определения цинка в сплавах, кадмия и палладия в электролитах, АШАВ в моющих средствах и др.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики получения чистых высших четвертичных аммониевых солей (моно-ЧАС, бис-ЧАС, аминЧАС) с различными радикалами. Методики основаны на отделении ЧАС от примесей и их очистке в экстракционных системах жидкий алифатический углеводород - полярный органический растворитель с низким сольвофобным эффектом.

Разработаны экстракционно-фотометрические методики определения ЧАС и примесей аминов в них, а также экстракционные методики перевода иодидов ЧАС в формы гидрофильных ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ) ионов.

2. Методами межфазного распределения и электропроводности на переменном и постоянном токе показано, что растворы ЧАС в толуоле и других неполярных растворителях при концентрации выше  $(0,5+1) \times 10^{-3}$  М подвергаются ионной и молекулярной самассоциации. Вместе с

тем, экспериментально доказано, что значения  $K_{Cl}^A$  остаются постоянными вплоть до 0,01-0,1M растворов, что объяснено в работе близостью степеней самоассоциации ЧАС в формах входящего и выходящего анионов.

3. Разработан простой метод определения значений  $K_{Cl}^A$ , основанный на использовании в качестве промежуточных анионов кислотных красителей - пикриновой кислоты,  $\alpha$ -динитрофенола, метилового оранжевого и других. Прямая схема (изначально ЧАС в форме красителя, изучаемый анион в водной фазе) позволяет определять значения  $K_{Cl}^A$  от  $10^{-1}$  до  $10^{11}$ . Обращенная схема (изначально ЧАС в форме исследуемого аниона, краситель - в водной фазе) позволяет определять значения  $K_{Cl}^A$  до  $10^{15}$ .

4. Получен банк значений  $K_{Cl}^A$  для более 100 различных минеральных, органических и металлокомплексных анионов.

5. Установлено, что линейная корреляция между параметрами гидратации и анионообменной экстракции наблюдается лишь для простых анионов с делокализованным зарядом. Экспериментальные параметры экстрагируемости дифильных анионов, в особенности, высших гомологов карбоновых и алкилсульфокислот значительно выше рассчитанных при помощи данной корреляции. Это объяснено неапорциональностью вкладов полярных и гидрофобных участков дифильных анионов в свободной энергии гидратации и экстракции. Предложен способ оценки свободных энергий гидратации анионов-гомологов по их экстрагируемости, основанный на раздельном применении линейной корреляции к ионогенному и гидрофобному участкам дифильного аниона. Предложен также способ оценки свободных энергий гидратации сложных анионов, основанный на моделировании гидратации сольватацией высшими спиртами.

6. Установлено, что симметричные ЧАС являются наиболее селективными экстрагентами для крупных анионов с делокализованным зарядом, а амины, особенно, первичные и вторичные, - для анионов, заряд которых локализован на двух или трех атомах (карбоксилаты, сульфаты и др.). Обнаружено, что ЧАС, содержащие один короткоцепочечный радикал (метил- или этил-), проявляют повышенное сродство к двухзарядным анионам небольшого размера, в особенности  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $S_2O_4^{2-}$  и, в меньшей мере, к более крупным ( $B_{10}H_{10}^{2-}$ ,  $CdHal_4^{2-}$ ). Показано, что бис-ЧАС с этиленовым мостиком проявляют высокую избирательность к галогенидным комплексам кадмия ( $CdBr_4^{2-}$ ,  $CdJ_4^{2-}$ ), аниону нафталинсульфокислоты. Наблюдаемые эффекты объяснены особенностями

ассоциации в органической фазе.

7. Показано, что введение спиртов и, в особенности, фенола и его замещенных в фазу ЧАС приводит к нивелированию средства однозарядных анионов с делокализованным зарядом и резкому увеличению экстрагируемости малых двухзарядных анионов на фоне однозарядных. Наблюдаемые эффекты объяснены особенностями сольватации анионов "кислыми" добавками. Введение больших (30-90%) добавок нитробензола в фазу ЧАС приводит к дифференцированию средства однозарядных анионов, что объясняется сближением констант ассоциации анионов.

8. Установлено, что мешающее влияние посторонних анионов на потенциал ИСЭ на основе ЧАС носит более сложный характер, чем это следует из уравнения Никольского, что связано с локальным изменением состава приэлектродного слоя раствора в результате анионообменной реакции. Предложено обобщенное уравнение, предсказывающее влияние данного типа процессов на мембранный потенциал.

9. Установлено, что нижний предел обнаружения ИСЭ на основе ЧАС обусловлен анионообменным вытеснением определяемых анионов из фазы мембраны в приэлектродный слой раствора анионами фона или примесей. Предложено уравнение для расчета НЮ.

10. Установлено наличие лигандной функции у ряда ИСЭ, обратимых к АКМ, и предложена ее математическая модель. Рассчитанная на ее основе роданидная функция ИСЭ на анион  $Zn(CNS)_4^{2-}$  близка к экспериментальной. Показано, что ИСЭ на анион  $Zn(CNS)_4^{2-}$  более избирателен к роданид-ионам, в особенности на фоне постоянной концентрации  $ZnCl_2$ , чем ИСЭ на основе роданида ЧАО.

11. Установлено, что в экстракционных и электродных системах с участием АКМ основные процессы (обменный или потенциалопределяющий) осложнены экстракцией нейтральных комплексов металлов (НКМ). Экстракция НКМ снижает условные константы обмена, увеличивает пределы обнаружения, коэффициенты селективности и время отклика ИСЭ. Предложено уравнение, учитывающее влияние экстракции НКМ на обменно-экстракционное и потенциалопределяющее равновесие.

12. Разработаны экстракционно-фотометрические и экстракционно-атомно-абсорбционные методики определения цинка, кобальта, ртути, висмута, кадмия, свинца, алкилсульфатов, высших карбоновых кислот, отличающиеся высокой селективностью, низкими пределами обнаружения.

13. Разработаны ионоселективные электроды на анионы  $Au(CN)_2^-$ ,  $Ag(CN)_2^-$ ,  $PdBr_3^-$ ,  $Zn(CNS)_4^{2-}$ ,  $Co(CNS)_4^{2-}$ ,  $HgJ_3^-$ ,  $BiJ_4^-$ ,  $CdJ_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , алкилсульфатов, отличающиеся хорошими аналитическими параметрами. На их основе разработаны потенциметрические и титриметрические методики определения золота, серебра, палладия, цинка, ртути, кадмия, висмута, стеаратов, нитратов, алкилсульфатов, нитратов в различных объектах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Естественно, что в представленной работе не могли быть достаточно глубоко охвачены все вопросы, связанные с исследованием и применением в анализе анионообменной экстракции высшими ЧАС.

Здесь относится исследование анионообменной экстракции растворами высших ЧАС в диссоциирующих (имеющих высокую диэлектрическую проницаемость) растворителя, а также поиск таких растворителей, удобных для изучения и применения. Практическим результатом такого исследования могли бы быть высокоизбирательные системы для крупных анионов с делокализованным зарядом.

Вторым важным вопросом является исследование влияния строения радикала моноЧАС на анионообменное средство. Причем, крайне интересно изучить экстракционные свойства высших ЧАС, содержащих полярные группы с выраженными кислотными свойствами в радикале, например,  $-OH$  группу. Такое исследование позволило бы получить новые экстрагенты с высокой избирательностью к малым по размеру одно- и двухзарядным анионам.

Третьим является исследование влияния расстояния между четвертичными атомами азота в бис-ЧАС на анионообменное средство. В данной работе убедительно показано, что этот фактор оказывает решающее влияние на средство двухзарядных анионов. Представляется вполне вероятным, что меняя расстояние между четвертичными атомами азота, можно подобрать селективный экстрагент для каждого двухзарядного аниона.

Не менее интересным видится продолжение исследований взаимосвязи параметров экстракции и гидратации анионов. Такие исследования с привлечением данных, полученных в настоящей работе, выполнялись под руководством Шмитда В.С. /199-210/.

Используя предложенные в настоящей работе и в работах Шмитда В.С. и сотрудников подходы, такие исследования позволили бы создать банк взаимосогласованных параметров гидратации большого

числа сложных анионов.

В прикладном плане представляется перспективным исследование по реализации высокой избирательности бис-ЧАС к двухзарядным анионам в ионометрическом варианте. То есть речь идет об использовании бис-ЧАС в качестве ионофоров пленочных ИСЭ на двухзарядные ионы. Для этого необходимо создать условия для доминирования потенциалов создаваемых бис-ЧАС над потенциалами других веществ, находящихся в мембранах, что может быть, по-видимому, достигнуто путем повышения чистоты препаратов бис-ЧАС и компонентов мембраны, а также путем применения веществ с высокой диэлектрической проницаемостью (80-100) в качестве пластификаторов.

#### Основные публикации по теме диссертации

1. Rakhman'ko E.M., Yegorov V.V., Gulevich A.L., Lushchik Ya.F.  
The influence of extraction processes on the function of liquid and film membrane ion-selective electrodes. // Selective Electrode Rev.- 1991.- V. 13.- P. 5-111.
2. Rakhman'ko E.M., Starobinets G.L., Yegorov V.V., Gulevich A.L.  
Analytical application of high molecular quaternary ammonium salts. // Fresenius Z. Anal. Chem.- 1989.- V. 335, N 1.- P. 104 -110.
3. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Сорока Ж.С., Кузина В.И. Анионный обмен на жидких анионитах.//Изв.АН БССР, сер.хим.наук. - 1976: - № 3. - С. 59.
4. Рахманько Е.М., Сорока Ж.С., Старобинец Г.Л. Особенности обмена галогенсодержащих анионитов на жидких анионитах.//Изв.АН БССР, сер.хим.наук. - 1976. - № 6. - С. 110.
5. Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Ломако В.Л., Вейшис А.Б.//Жидкостный ионоселективный электрод на тетрароданид цинка//Изв.АН БССР, № 6. - 1978. - С.68.
6. Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Лаевская Г.А.//Ионоселективный электрод с жидкой мембраной для определения алкилсульфатов//Изв. АН БССР, № 6, С.80-83 (1978).

7. Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Сорока Ж.С.//Применение кислотных красителей для определения микроколичеств высших четвертичных аммониевых солей в присутствии макроколичеств первичных, вторичных и третичных аминов//ЖАХ, т.33, №11, с.2217 (1978).
8. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Сорока Ж.С.//Применение кислотных красителей для определения констант анионообменных экстракционных равновесий//ЖНХ, т.23, №6, с.1628-1631 (1976).
9. Гулевич А.Л., Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М.//Жидкостной мембранный электрод на пикрат-ион//Изв.АН БССР, №4, с.74-77 (1979).
10. Старобинец Г.Л., Р.дель То-о Денис, Рахманько Е.М.//Анионообменная экстракция галогенидных комплексов ртути(II) солями тринилоктадециламмония//Изв.АН БССР, №4, с.74-77 (1979).
11. Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Лещев С.М.//Определение микропримесей высших аминов в высших четвертичных аммониевых солях//ЖАХ, т.34, №11, с.2244-2247 (1979).
12. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Лещев С.М., Цыпленкова Т.В.//Способ очистки солей высших четвертичных аммониевых оснований, содержащих от 20 до 50 атомов углерода//А.с. СССР, №702003, опубли. в Б.И. № 45 (05.12.79).
13. Ломако В.Л., Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М.//Жидкостный ионоселективный электрод для определения роданид-ионов//Изв.АН БССР, № 6, с.5-7 (1980).
14. Старобинец Г.Л., Лаевская Г.А., Рахманько Е.М., Широшкова А.К.//Жидкий ионоселективный электрод для определения алкилсульфатов//ЖАХ, т.35, № 1, сг154 (1980).
15. Рахманько Е.М., Гулевич А.Л., Старобинец Г.Л.//Метод определения констант анионообменной экстракции высокогидрофобных анионов солями четвертичных аммониевых оснований//ДАН БССР, т.24, №11, с.1015-1017 (1980).
16. Гулевич А.Л., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л.//Применение метода промежуточного аниона для определения констант анионообменной экстракции алкилсульфат- и алкиларилсульфонат- анионов солями тринилоктадециламмония//Изв.АН БССР, сер.хим.наук, №5, с.40-44 (1980).
17. Рахманько Е.М., Цыганов А.Р., Старобинец Г.Л.//Анионообменная экстракция хлоридных и бромидных комплексов висмута//Изв.АН БССР, сер.хим.наук, №5, с.9-13 (1980).

18. Рахманько Е.М., Гулевич А.Л., Старобинец Г.Л.//Метод определения констант анионообменной экстракции высокогидрофобных аммониевых оснований//ДАН БССР, т.ХХIV, №11, с.1015-1017 (1980).
19. Цыганов А.Р., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л.//Анионообменная экстракция кислотных красителей солями тринонилоктадециламмония//Изв.АН БССР, №2, с.63-66 (1980).
20. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Егоров В.В., Зыбайло Г.А., Лещев С.М., Майер Л.И.//Способ определения цинка//А.с. СССР, №867879, опубли. в Б.И. (30.09.81).
21. Боровский Е.С., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л.//Влияние природы растворителя на анионообменную экстракцию цианидных комплексов золота (I)-и серебра(I)//Изв.АН БССР, №2, 9-12 (1981).
22. Рахманько Е.М., Цыганов А.Р., Старобинец Г.Л., Судник В.В., Трофименко И.Б.//Экстракционно-фотометрическое определение висмута в воде//ЖАХ, т.36, №3, 469-473 (1981).
23. Рахманько Е.М., Цыганов А.Р., Старобинец Г.Л.//Применение кислотных красителей для определения термодинамических констант обмена металлокомплексных кислот//ЖНХ, т.26, №9, с.2510-2514 (1981).
24. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Ломако В.Л.//Ионоселективный электрод для определения цинка и роданид-ионов//ЖАХ, т.36, №7, 1305-1310 (1981).
25. Мазовка Е.Р., Рахманько Е.М., Ломако В.Л., Старобинец Г.Л.//Анионообменная экстракция роданидных комплексов цинка//Изв.АН БССР, №3, 9-12 (1981).
26. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Гулевич А.Л.//Определение констант анионообменной экстракции высокогидрофобных органических анионов солями сетвертичных аммониевых оснований//ЖХ, т.55, №2, 490 (1981).
27. Рахманько Е.М., Капуцкий Ш.П., Старобинец Г.Л., Бильдюкевич А.В., Савицкая Г.А., Гиншпан Д.Д., Гулевич А.Л., Боровский Е.С.//Ионоселективный электрод для определения активности ионов в растворе//А.с. СССР, №984304, (1981).
28. Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Гулевич А.Л.//Анионообменная экстракция алкилсульфат- и алкиларилсульфонат-анионов солями тринонилоктадециламмония//Изв.вузов, Химия и хим.техн., т.24, №10, 1272-1275 (1981).
29. Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Гулевич А.Л.//Анионообменная экстракция алкилсульфат- и алкиларилсульфонат-анионов солями тринонилоктадециламмония//ДАН БССР, т.25, №5, 445 (1981).

30. Боровский Е.С., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Лабецкая Н.П.// Ионоселективный электрод на анион  $Au(CN)_2^-$  для экспресс-определения золота и в автоматизированном технологическом контроле// Завод.лаб., т.48, №12, 20-22 (1982).
31. Боровский Е.С., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Лабецкая Н.П.// Ионоселективный электрод для определения аниона  $Au(CN)_2^-$  на основе дицианоуратной соли тринилоктадециламмония//ЖАХ, т.37, №11, 1966-1970 (1982).
32. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Гулевич А.Л.//Способ определения алкилсульфатов//А.с. СССР, №953539, опубл. в Б.И. №31(23.07.82).
33. Рахманько Е.М., Гуфбан А.К., Цыганов А.Р., Старобинец Г.Л.// Анионообменная экстракция галогенидных комплексов свинца//Изв. АН БССР, №1, 3-6 (1982).
34. Цыганов А.Р., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Егоров В.В.//Способ определения кадмия//А.с. СССР, №983056, опубл. в Б.И. №47 (23.12.82).
35. Егоров В.В., Баскин В.Н., Рахманько Е.М., Мазовка Е.Р., Овсянникова Т.А., Старобинец Г.Л.//Способ определения цинка//А.с. СССР, №960124, опубл. в Б.И., №35 (13.09.82).
36. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Цыганов А.Р., Судник В.В.//Способ экстракционно-фотометрического определения висмута//А.с. СССР, №940019, опубл. в Б.И. №24 (30.06.82).
37. Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Сорока Ж.С., Цыганов А.Р., Иванов А.И., Петрова В.С.//Способ экстракционно-фотометрического определения ртути//А.с. СССР, №1059510, опубл. в Б.И., №45(1983).
38. Цыганов А.Р., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л.//Анионообменная экстракция галогенидных комплексов кадмия//ЖНХ, т.28, №6, 1547-1550 (1983).
39. Гулевич А.Л., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Гунько В.И.// Способ определения жирных карбоновых кислот ( $C_7-C_{14}$ )//А.с. СССР, №1019299, опубл. в Б.И. №19 (23.05.83).
40. Цыганова А.Б., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л.//Способ экстракционно-фотометрического определения висмута//А.с. СССР, №1057859, опубл. в Б.И. №44 (30.11.83).
41. Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Седнев Ю.М., Гулевич А.Л.//Способ потенциометрического определения концентрации палладия(II) в растворах//А.с. СССР, №1135292, (1983).

42. Гулевич А.Л., Ефремова Л.Р., Рахманько Е.М., Сафонова Т.В., Овсянко Л.М., Старобинец Г.Л.//Способ количественного определения стеаратов металлов//А.с.СССР, №1057822, опублик. в Б.И. №11 (30.11.83).
43. Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Брезовская Л.А., Салишев В.Г., Косенкова Н.М.//Применение ионоселективных электродов для изучения мицеллообразования алкилсульфатов//Вестн АН БССР, №6, 33-37 (1984).
44. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Цыганов А.Г., Сорока Ж.С., Егоров В.Б., Мазовка Е.Р., Боровский Е.С.//Некоторые закономерности анионообменной экстракции ацидокомплексов металлов четвертичными аммониевыми солями//"Химия экстракции", 236-242, Из-во "Наука" (1984).
45. Старобинец Г.Л., Капущий Ф.Н., Болосатов В.И., Рахманько Е.М., Боровский Е.С., Гуиншпан Д.Д., Подольский В.А., Кумачев А.И., Ящак В.Ю.//Мембрана ионоселективного электрода на анион дидианоаргентата//А.с.СССР, №1065760, опублик. в Б.И. №1 (07.01.84).
46. Цыганов А.Р., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л.//Способ определения кадмия//А.с.СССР, №1183889, опублик. в Б.И. №37 (07.10.85).
47. Егоров В.В., Овсянникова Т.А., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л.//Экстракционно-атомно-абсорбционный способ определения цинка//А.с. СССР; №1185194, опублик. в Б.И. №38 (15.10.85).
48. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Боровский Е.С., Седнев Ю.М., Гулевич А.Л., Обметко А.А., Цвирко Г.А., Косенкова Н.М.//Титрант для осадительного потенциометрического титрования анионов//А.с. СССР, №1142782, опублик. в Б.И. № 8 (1985).
49. Боровский Е.С., Рахманько Е.М., Цыганов А.Р.//Анионообменная экстракция цианидных комплексов золота(I)//ЖНХ, т.30, №8, 2043-2046 (1985).
50. Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Гулевич А.Л., Цвирко Г.А., Трофименко И.Е.//Пленочный висмутиодидный ионоселективный электрод//ЖАХ, т. 40, №8, 1488-1492 (1985).
51. Боровский Е.С., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л.//Потенциометрическое определение золота в электролитах с применением ионоселективных электродов//ЖАХ, т.40, №8, 1433-1437 (1985).
52. Гулевич А.Л., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Косенкова Н.М., Овсянко Л.М.//Пленочные ионоселективные алкилсульфатные электроды на основе четвертичных аммониевых солей//ЖАХ, т.40, №9, 1715-1718 (1985).

53. Седнев Ю.М., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Гулевич А.Л.// Пленочный ионоселективный электрод для определения палладия// ЖАХ, т.40, №12, 2216-2219 (1985).
54. Рахманько Е.М., Косенкова Н.М., Старобинец Г.Л., Гулевич А.Л.// Влияние сольвофобных и сольватационных взаимодействий на анионообменную экстракцию алкилсульфатов и алкилсульфонатов//Изв. вузов "Хим. и хим.техн.", т.28, №10, 57-60 (1985).
55. Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Гулевич А.Л.//Влияние анионообменной экстракции на мембранный потенциал ионоселективных электродов//Изв.АН БССР, сер.хим.наук, №3, 6-10 (1985).
56. Денис Р.Т., Рахманько Е.М., Гулевич А.Л., Старобинец Г.Л.//Ионоселективный электрод для определения 2,4-дихлорофеноксисукусной кислоты//Изв.АН БССР, №6, 9-12 (1986).
57. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Седнев Ю.М., Гулевич А.Л., Боровский Е.С.//Состав мембраны ионоселективного электрода для определения палладия (II)//А.с.СССР, №1223119, опубл.в Б.И. (07.04.86).
58. Капуцкий Ф.Н., Гриншпан Д.Д., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Слобода Н.А., Савицкая Т.А., Боровский Е.С.//Применение жидкостных ионоселективных электродов потенциометрического титрования  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  и  $\text{Hg}(\text{CN})_2^-$ //ЖАХ, т.41, №7, 1196 (1986).
59. Борщенская Т.И., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л.//Влияние природы растворителя на ионообменную экстракцию аминокислот//"Вестн АН БССР", сер.хим.наук, №2, 33-36 (1986).
60. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Седнев Ю.М., Гулевич А.Л., Боровский Е.С.//Состав мембраны ионоселективного электрода для определения палладия(II)//А.с. СССР, №1223119, опубл.в №13(07.04.86).
61. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Боровский Е.С., Гулевич А.Л., Седнев Ю.М., Цвирко Г.А.//Состав мембраны ионоселективного электрода для определения активности дицианоаргентат-анионов//А.с. СССР, №1239560, опубл. в Б.И. №23 (23.07.86).
62. Обметко А.А., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Ломако В.Л.//Состав мембраны ионоселективного электрода для определения активности ионов цинка в роданидных растворах//А.с.СССР, №1245980, опубл. в Б.И., №27 (23.07.86).
63. Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Снигирева Н.М.//Взаимосвязь параметров экстракции и гидратации дифильных анионов//Вестник БГУ, серий №2, 1986, №2, с.12-16.

64. Боровский Е.С., Рахманько Е.М., Цыганов А.Р.//Анионообменная экстракция цианидных комплексов серебра(I)//ЖХ, Москва, т.31, № 3, 734-737 (1986).
65. Боровский Е.С., Рахманько Е.М., Цыганов А.Р.//Анионообменная экстракция хлоридных и бромидных комплексов золота(III)//ЖХ, Москва, т. 31, № 6, 1498-1501 (1986).
66. Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Полишук С.Б.//Экстракционные свойства солей динониламиноэтил- $\beta$ -тринониламмония//"Вестн АН БССР", №1, 10-13 (1986).
67. Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Лещев С.М., Косенкова Н.М., Борщенская Т.И.//Способ получения гидроталлических анионных форм высших четвертичных аммониевых солей//А.с.СССР, №1338333, (1987).
68. Рахманько Е.М., Цвирко Г.А., Цыганов А.Р.//Способ определения свинца//А.с. СССР, №1296911, опубл.в В.И., №10 (15.03.87).
69. Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Сигирева Н.М., Гулевич А.Л., Прилуцкая Ж.С.//Экстракция гомологов и их энергии гидроталлической//ЖХ, т.41, №4, 932-936 (1987).
70. Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Цвирко Г.А., Гулевич А.Л.//Пленочный кадмийбромидный ионоселективный электрод//ЖХ, т.43, №2, 277-280 (1987).
71. Рахманько Е.М., Полишук С.Б., Старобинец Г.Л.//Анионообменная экстракция иодидных комплексов ртути(II) солями динониламиноэтил- $\beta$ -тринониламмония//ЖХ, т.32, №10, 2506-2509 (1987).
72. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Борщенская Т.И.//Влияние природы растворителя на анионообменную экстракцию  $\alpha$ -аминокарбоновых кислот//ЖХ, т.41, №8, 2052-2056 (1987).
73. Полишук С.Б., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л.//Анионообменная экстракция галогенидных комплексов ртути (II) солями динониламиноэтил- $\beta$ -тринониламмония//"Вестн АН БССР", №3, 7-11 (1987).
74. Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Цвирко Г.А.//Пленочный свинец-иодидный ионоселективный электрод//"Вестн АН БССР", №4, 31-34, (1987).
75. Рахманько Е.М., Гулевич А.Л., Старобинец Г.Л., Пеон Эспиноза А.М., Дель Торо Денис Р., Май Тхи Чинь//Пленочный ионоселективный электрод для определения трихлороацетата//Вестн АН БССР", № 1, 7-9 (1987).

76. Полишук С.В., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л.//Соли диалкиламиноэтил- $\beta$ -триалкиламмония - новые экстрагенты металлов//ДАН БССР. - 1987. - Т. 31, № 7. - с.640-642.
77. Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Седнев Ю.М., Гулевич А.Л., Потенциометрическое определение палладия в электролитах//Зав. лаб. - 1988. - №8. - С.12.
78. Рахманько Е.М., Полишук С.В., Старобинец Г.Л. Анионообменная экстракция иодидных комплексов ртути(II)//ЖНХ. - 1988. - Т.33. - № 10. - с.2506.
79. Обметко А.А., Рахманько Е.М., Ломако В.Л., Старобинец Г.Л. Определение цинка в сплавах с помощью ионоселективного электрода//ЖАХ. - 1988. - Т. 43. - № 3. - С.444.
80. Razhman'ko E.M., Starobinets G.L., Gulevich A.L. The additivity principle as applied to characterization of anion-exchange extraction of organic anions. Papers ISEC 88, Moscow, V. 111.- P. 330-333.
81. Razhman'ko E.M., Starobinets G.L., Gulevich A.L. Ion and molecular self association of quaternary ammonium salts in inert solvents. Ibid. V. 1.- P. 142-145.
82. Razhman'ko E.M., Polishchuk S.V., Tsvirko G.A. Bifunctional ammonium compounds as promissal extragents of metals. Ibid.- V. 4.- P. 60-63.
83. Razhman'ko E.M., Gulevich A.L., Starobinets G.L. Electrode ion selective ( base PVC ) para la determinacion del anions del anions del acido trichloroacetio. Revista Cubana de Quimica. - 1988.- V. 4.- p. 69-73.
84. Рахманько Е.М., Цвирко Г.А., Гулевич А.Л., Лещев С.М. Анионообменная экстракция иодидных комплексов кадмия бис-ветвертичными аммониевыми солями//ЖНХ, - 1989. - Т. 33, №1. - С.169-170.
85. Гулевич А.Л., Май Тхи Чинь, Рахманько Е.М. Анионообменная экстракция 2,4-дихлофеноксидат-ионов четвертичными аммониевыми солями//Изв.ВУЗ. Хим.и хим.техн. - 1989. - Т.32. - вып.2.-С.79.
86. Рахманько Е.М., Полишук С.В., Колесник М.А. Особенности анионообменной экстракции галогенидных комплексов ртути растворами четвертичных аммониевых солей в полярных растворителях//ЖНХ.-1989. - Т.34. - №8. - С.2096.

87. Рахманько Е.М., Цвирко Г.А., Гулевич А.Л.//Способ определения кадмия//А.с.СССР, опубл.в Б.И., № 39, 1989.
88. Гулевич А.Л., Рахманько Е.М., Май Тхи Тцет Чинь, Снигирева Н.М.//Способ определения тригалоидацетатов//А.с.СССР, №1657495, опубл. в Б.И. №15 (15.04.90).
89. Полишук С.В., Рахманько Е.М., Хуцишвили А.Н., Старобинец Г.Л., Кирпичникова З.Ф., Алхазашвили Т.М., Прилуцкая Ж.С., Лебедева В.М.//Состав мембраны ИСЭ для определения ртути(II)//А.с.СССР, №1562829, опубл.в БИ, №17 (07.05.90).
90. Полишук С.В., Рахманько Е.М.//Способ экстракционно-фотометрического определения ртути(II)//А.с.СССР, №1554375, опубл. в БИ, №10 (15.03.90).
91. Рахманько Е.М., Цвирко Г.А., Цыганов А.Ф.//Способ определения свинца//А.с.СССР, №1612261, опубл.в БИ, №45 (07.12.90).
92. Рахманько Е.М., Полишук С.В., Гулевич А.Л., Кантарович И.И.//Анионообменная экстракция галогенидных комплексов ртути(II) солями динониламиновтил- $\beta$ -тринониламмония и ее применение для исследования комплексообразования в растворах//ЖНХ, т.34, №2, 462-467 (1989).
93. Рахманько Е.М., Слобода Н.А., Лагунович С.А.//Анионообменная экстракция сульфат-ионов четвертичными и бис-четвертичными аммониевыми солями//ЖНХ, т.35, №9, 2408-2415 (1990).
94. Рахманько Е.М., Обметко Л.А., Ломако Б.А.//Ионоселективный электрод для определения кобальта//ЖАХ, т.45, №8, 1592-1596(1990).
95. Боровский Е.С., Рагойша Г.Е., Войтович А.И., Рахманько Е.М., Гулевич А.Л.//Потенциометрическое определение бора в борфторсиликатных стеклах//Зав.лаб., т.57, №7, 11-13 (1991).
96. Полишук С.В., Рахманько Е.М.//Применение анионообменных экстракционных систем для оценки параметров гидратации анионов//ЖНХ, т.65, №7, 1891-1896 (1991).
97. Рахманько Е.М., Кутас И.М., Гонсалес И.П., Тарасевич В.И., Винарский В.А.//Применение пленочного нитратселективного микроэлектрода проточного типа для проточно-инжекционного определения нитратов//ЖАХ, т.46, №11, 2193-2196 (1991).
98. Гулевич А.Л., Снигирева Н.М., Рахманько Е.М.//Способ определения нафталинсульфонатов//А.с. СССР, №1774236, опубл.в БИ, №41 (7.11.92).

99. Рахманько Е.М., Цвирко Г.А., Гулевич А.Л.//Экстракционно-фотометрическое определение свинца с помощью иодида ДДА- $\beta$ -ТДА//ЖАХ, т.46, №8, 1525-1529 (1991).
100. Рахманько Е.М., Качанович И.Н., Тью Ван Бьен//Способ определения цинка//А.с. СССР, №1758550; опубл. в БИ, №32 (30.08.92).
101. Рахманько Е.М., Качанович И.Н., Тью Ван Бьен//Анионообменная экстракция роданидных комплексов цинка солями ДДА- $\beta$ -ТДА из нейтральных сред//ЖИХ, т.36, №9, 2454-2457 (1991).
102. Рахманько Е.М., Слобода Н.А., Троско О.А.//Анионообменная экстракция молибдена (У1) высшими четвертичными аммониевыми солями из перекисных сред//ЖИХ, т.37, №7, 1652-1656 (1992).
103. Рахманько Е.М., Снигирева Н.С.//Влияние природы экстрагента и растворителя на анионообменную экстракцию алкилсульфатов//ЖИХ, т. 65, №9, 2045-2049 (1992).
104. Рахманько Е.М., Слобода Н.А.//Влияние природы высшей четвертичной аммониевой соли и сольватирующих добавок кислого характера на анионообменную экстракцию сульфат-ионов//ЖИХ, т.37, № 8, 1254-1256 (1993).

*Э.Р.ХИИ*

РАХМАНЬКО ЕВГЕНИИ МИХАИЛОВИЧ

Физико-химические основы применения экстракции высшими  
четвертичными аммониевыми солями в анализе



Подписано к печати 08.02.94. Формат 60x80/16. Объем 2 уч.-изд.л.  
Тираж 100 экз. Заказ № 60. Бесплатно. Отпечатано на  
ротапринте БГУ (220050, г. Минск, ул. Бобруйская, 7).

926.00.01

**AB 36.502**

*[Faint, illegible text]*