

УДК 543.257.2

## ЛИГАНДНАЯ ФУНКЦИЯ ИОНСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К ТИОЦИАНАТНЫМ КОМПЛЕКСАМ ЦИНКА И КОБАЛЬТА: ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

© 2019 г. Ю. В. Матвейчук<sup>1</sup>, \*, Е. М. Рахманько<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, химический факультет  
220030 Беларусь, Минск, ул. Ленинградская, 14

\*E-mail: Yu\_Matveychuk@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2017 г.

После доработки 15.12.2017 г.

Принята к публикации 02.11.2018 г.

Проявление лигандной функции  $Zn(NCS)_4^{2-}$  - и  $Co(NCS)_4^{2-}$  -селективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей объяснено обменным вытеснением  $SCN^-$ -ионами тиоцианатов цинка и кобальта из мембраны в приэлектродный слой раствора. Ее действие ограничено диссоциацией четвертичной аммониевой соли в форме ассоциата с ионами  $Zn(NCS)_4^{2-}$  или  $Co(NCS)_4^{2-}$ . Изучено влияние фоновой концентрации  $CoCl_2$  или  $ZnCl_2$  на селективность  $Zn(NCS)_4^{2-}$  - и  $Co(NCS)_4^{2-}$  -селективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей к  $SCN^-$ -ионам. Введение в раствор  $CoCl_2$  или  $ZnCl_2$  фиксирует ионы кобальта или цинка, вышедшие из мембраны, в виде тиоцианатных комплексов. Высокая селективность  $Zn(NCS)_4^{2-}$  - и  $Co(NCS)_4^{2-}$  -селективных электродов к ионам  $SCN^-$  обусловлена более высокой экстракционной способностью комплексов кобальта и цинка с ионами  $SCN^-$  по сравнению с ацидокомплексами с конкурирующими анионами. Показана возможность применения  $Zn(NCS)_4^{2-}$  - и  $Co(NCS)_4^{2-}$  -селективных электродов для определения ионов  $SCN^-$  в технологических растворах производства полиакрилонитрильных волокон.

**Ключевые слова:** лигандная функция, прямая потенциометрия, ионоселективные электроды.

**DOI:** 10.1134/S0044450219050062

Ионселективные электроды (ИСЭ), обратимые к анионным комплексам металлов  $Co(NCS)_4^{2-}$ ,  $Zn(NCS)_4^{2-}$ ,  $Ag(CN)_2^-$ ,  $HgBr_3^-$ ,  $BiI_4^-$ ,  $PdBr_3^-$ ,  $CdI_4^{2-}$  и др., способны проявлять лигандные функции в растворах, не содержащих ионов соответствующего металла или содержащих их в фиксированной концентрации. Благодаря проявлению фактора комплексообразования, селективность этих электродов выше, чем селективность электродов на основе четвертичных аммониевых солей (ЧАС), находящихся в мембране в форме лиганда [1–5].

Проявление лигандной функции электродами, обратимыми к анионным комплексам металлов, открывает дополнительные возможности их применения. Основными источниками ионов  $SCN^-$  в окружающей среде являются производства

полиакрилонитрильных волокон, тиомочевины, инсектицидов, фунгицидов и др. Тиоцианат-ионы, хотя и не столь токсичны по сравнению с цианидами, губительно влияют на обитателей водной среды. Тиоцианат-ионы входят в состав человеческой мочи, сыворотки крови, слюны.

В настоящее время разработано достаточно большое количество тиоцианат-селективных электродов на основе комплексных соединений  $Ni(II)$ ,  $Rh(III)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Co(II)$  с фталоцианином,  $Cu(II)$  с 1.8-диметил-1.3.6.8.10.13-азациклотетрадеканом,  $Fe(III)$  с (2.2'.2"-салицилидин-имино)триэтиламино и др. [6–8]. Эти электроды не-селективны к ионам  $SCN^-$  в присутствии  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $Vr^-$ . Предел обнаружения тиоцианат-ионов составляет  $3.0 \times 10^{-6}$ – $7.9 \times 10^{-7}$  М. Электродные функции имеют близкий к нернстовскому на-

клон  $56.3-59.0$  мВ/рс<sub>SCN<sup>-</sup></sub> [6–8]. Электрод на основе комплекса марганца с N,N'-бис(4-фенилазосалицилиден)-*o*-фенилендиамином имеет невысокую селективность в присутствии перхлорат-ионов  $K_{SCN^-, ClO_4}^{Pot} = -0.65$  [9]. В работе [10] в качестве мешающих не рассматривали высокогидрофобные перхлорат-ионы.

Перхлорат-ион занимает первое место в ряду селективности Гофмейстера:  $ClO_4^- > SCN^- > I^- > NO_3^- > Br^- > NO_2^- > Cl^- > SO_4^{2-}$  [11, 12], поэтому определение на фоне  $ClO_4^-$  других ионов – непростая задача.

Ранее на кафедре аналитической химии Белорусского госуниверситета (Минск) разработан Zn(NCS)<sub>4</sub><sup>2-</sup>-СЭ на основе соли трибутилоктадециламмония [1, 13]. Электродная функция имеет наклон  $68$  мВ/рс<sub>SCN<sup>-</sup></sub>, что несколько выше теоретического значения, предел обнаружения тиоцианат-ионов  $1 \times 10^{-5}$  М. Коэффициенты потенциометрической селективности по отношению к ионам SCN<sup>-</sup> в присутствии мешающих анионов составляют:  $ClO_4^-$  0.18;  $I^-$  0.003;  $Br^- < 0.001$ ;  $Cl^- < 0.001$  [1, 13]. Экспериментальные данные по тиоцианатной функции Co(NCS)<sub>4</sub><sup>2-</sup>-СЭ отсутствуют.

Настоящая работа посвящена изучению тиоцианатной функции Zn(NCS)<sub>4</sub><sup>2-</sup>- и Co(NCS)<sub>4</sub><sup>2-</sup>-СЭ на основе нового высоколипофильного ионообменника бромида 3,4,5-трисдодецилоксибензилтриметиламмония (ТМ). Основное внимание уделено изучению наклона и селективности лигандной функции, главным образом на фоне постоянной концентрации CoCl<sub>2</sub> или ZnCl<sub>2</sub>, и влиянию на предел обнаружения тиоцианат-ионов природы ЧАС и пластификатора с целью оптимизации состава мембраны.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реагенты.** KCl х. ч., ZnCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O ч. д. а., NaNO<sub>3</sub> х. ч., KNCS х. ч., CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O ч. д. а., NaOH х. ч., HClO<sub>4</sub> х. ч.

Для изготовления мембран ИСЭ применяли поливинилхлорид (ПВХ) марки Fluka, тетрагидрофуран (ТГФ) ч. д. а., иодид 3,4,5-трисдодецилоксибензилтриоктадециламмония (ТОД), иодид тринонилоктадециламмония (ТНОДА) и ТМ. В качестве пластификатора мембран использовали 1-бромнафталин (1-БН) ч. д. а., дибутилфталат (ДБФ) марки Sigma-Aldrich. Измерения проводили на иономере И-160. Электрод сравнения – хлоридсеребряный ЭВЛ-1МЗ.

**Методика изготовления ионселективного электрода** изложена в работе [14]: в промытом 0.1 М

раствором HCl бюксе при постоянном перемешивании растворяли ЧАС (5 мас. %) в ТГФ, затем добавляли ПВХ (33 мас. %). Содержимое бюкса перемешивали магнитной мешалкой до полного растворения ПВХ, а затем приливали по каплям пластификатор (62 мас. %) и снова перемешивали около 2 ч для гомогенизации раствора. Раствор выливали на гладкую стеклянную пластинку, на которую для предотвращения растекания ставили тефлоновые круглые цилиндры. Пластинку, закрытую фильтровальной бумагой, оставляли в вытяжном шкафу на сутки для полного испарения ТГФ. Затем из эластичной пленки вырезали диски требуемого размера и наклеивали на торцы ПВХ-трубок клеем (раствор ПВХ в ТГФ). Толщина мембран составляла примерно 0.5 мм. Внутрь электродов заливали  $1 \times 10^{-3}$  М раствор ZnCl<sub>2</sub> или CoCl<sub>2</sub> на фоне соответственно 0.1 М раствора KNCS или 1.0 М раствора KNCS.

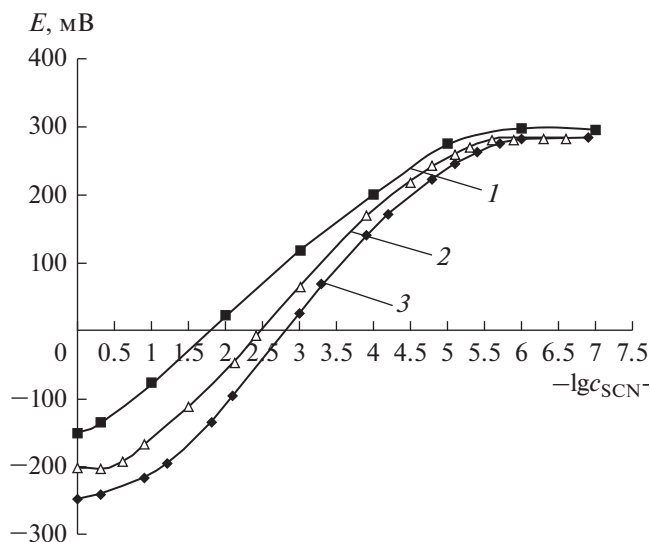
Ионообменник (ЧАС) переводили в Zn(NCS)<sub>4</sub><sup>2-</sup>-форму вымачиванием в 0.1 М растворе ZnCl<sub>2</sub> на фоне 1.0 М KNCS в течение 2 сут, а затем в течение суток в  $1 \times 10^{-3}$  М растворе ZnCl<sub>2</sub> на фоне 0.1 М KNCS. Ионообменник переводили в Co(NCS)<sub>4</sub><sup>2-</sup>-форму вымачиванием в 0.1 М растворе CoCl<sub>2</sub> на фоне 3.0 М KNCS в течение 2 сут и затем в  $1 \times 10^{-3}$  М растворе CoCl<sub>2</sub> на фоне 1.0 М KNCS [15, 16].

Наклон электродной функции Zn(NCS)<sub>4</sub><sup>2-</sup>-СЭ составляет  $28.5-29.5$  мВ/(-lg c<sub>Zn<sup>2+</sup></sub>), Co(NCS)<sub>4</sub><sup>2-</sup>-СЭ –  $26-30$  мВ/(-lg c<sub>Co<sup>2+</sup></sub>), из чего следует, что электрохимически активными являются двухзарядные Zn(NCS)<sub>4</sub><sup>2-</sup>- или Co(NCS)<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ионы. Время отклика электродов составляло 20–30 с, рабочий диапазон pH электродов 2–9.

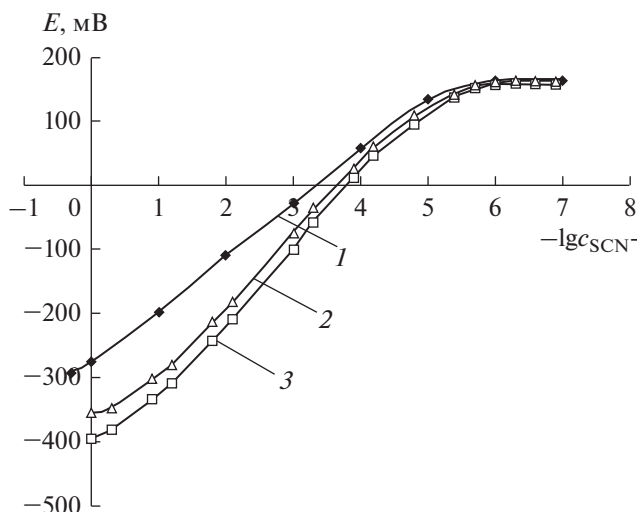
Фоновые растворы ZnCl<sub>2</sub> с концентрациями 5.0, 1.0, 0.1, 0.01, 0.001 М готовили, растворяя точную навеску металла ( $\pm 0.0005$  г) в минимальном объеме HCl. Фоновые растворы ZnCl<sub>2</sub> с концентрацией  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-5}$  М готовили разбавлением более концентрированных и хранили не более 3 сут. Исходный раствор, содержащий 1.0 М SCN<sup>-</sup> на фоне различных концентраций ZnCl<sub>2</sub>, последовательно разбавляли соответствующим фоновым раствором и получали серию растворов с концентрацией SCN<sup>-</sup> от 1.0 до  $1 \times 10^{-7}$  М.

Исходные растворы, содержащие 1.0 М ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> на фоне различных концентраций ZnCl<sub>2</sub> и KNCS, последовательно разбавляли соответствующими фоновыми растворами и получали растворы с концентрациями ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> от 1.0 до  $1 \times 10^{-7}$  М.

Готовили фоновые 0.1, 0.01, 1.0, 3.5 М растворы CoCl<sub>2</sub>. В приготовленные растворы CoCl<sub>2</sub> вноси-



**Рис. 1.** Лигандная функция  $Zn(NCS)_4^{2-}$ -СЭ на основе ТМ: 1 – в отсутствие  $ZnCl_2$  в фоновом растворе, 2 – 1.0 М  $ZnCl_2$ , 3 – 5.0 М  $ZnCl_2$ .

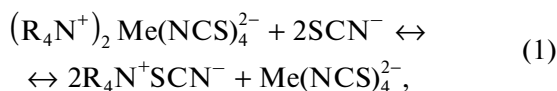


**Рис. 2.** Лигандная функция  $Co(NCS)_4^{2-}$ -СЭ на основе ТМ: 1 – в отсутствие  $CoCl_2$  в фоновом растворе, 2 – 1.0 М  $CoCl_2$ , 3 – 3.5 М  $CoCl_2$ .

ли навески KNCS, соответствующие концентрациям 0.5, 0.1, 0.01, 0.001,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-5}$  М. Фоновые растворы  $CoCl_2$  с концентрацией  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-5}$  М готовили разбавлением более концентрированных и хранили не более 3 сут. Исходные растворы, содержащие 1.0 М  $ClO_4^-$  на фоне различных концентраций  $CoCl_2$  и KNCS, последовательно разбавляли фоновыми растворами и получали серию растворов с концентрацией  $ClO_4^-$  от 1.0 до  $1 \times 10^{-7}$  М.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

**Причины возникновения и математическое описание тиоцианатной (лигандной) функции  $Zn(NCS)_4^{2-}$ -СЭ и  $Co(NCS)_4^{2-}$ -СЭ. Наклон лигандной функции.** Механизм проявления лигандной (тиоцианатной) функции (рис. 1 и 2) электродами можно представить следующим образом: при концентрации электродноактивного вещества (ЭАВ) в мембране выше 0.001 М реакция [1, 3, 17]:



а также ступенчатая диссоциация комплексов  $Zn(NCS)_4^{2-}$  или  $Co(NCS)_4^{2-}$  мало влияют на концентрацию тиоцианатных комплексов в мембране, но очень сильно воздействуют на их концентрацию в приэлектродном слое, что является основной причиной изменения потенциала с изменением концентрации лигандов. Увеличение концентрации тиоцианат-ионов приводит к противополож-

ному эффекту: подавлению диссоциации комплексов  $Co(NCS)_4^{2-}$  или  $Zn(NCS)_4^{2-}$ , вымыванию их из мембраны и тем самым к снижению потенциала, т.е. к проявлению анионной функции электродов [3, 13].

Тиоцианатная функция  $Zn(NCS)_4^{2-}$ -СЭ, так же как и  $Co(NCS)_4^{2-}$ -СЭ, описывается уравнением [3, 18]:

$$E = E^0 - \frac{\Theta}{6} \lg \frac{\frac{1}{4} c K_{Me(NCS)_4^{2-}}^{2SCN^-} f_{Me(NCS)_4^{2-}}^3 [SCN^-]^2}{\alpha^2}, \quad (2)$$

где  $E^0$  – стандартный потенциал электрода, мВ;  $\Theta = \frac{2.3RT}{F}$ ;  $c$  – концентрация ЧАС в  $Co(NCS)_4^{2-}$ - или  $Zn(NCS)_4^{2-}$ -формах, М;  $K_{Me(NCS)_4^{2-}}^{2SCN^-}$  – концентрационная константа обмена;  $f_{Me(NCS)_4^{2-}}$  – коэффициент активности;  $[SCN^-]$  – равновесная концентрация тиоцианат-ионов в растворе, М;  $\alpha$  – коэффициент побочной реакции.

Линейный диапазон для  $Zn(NCS)_4^{2-}$ -СЭ (рис. 1) в присутствии в растворе ионов цинка составляет от  $6 \times 10^{-2}$  до  $5 \times 10^{-5}$  М  $SCN^-$ , в отсутствие – от 0.4 до  $1.3 \times 10^{-4}$  М  $SCN^-$ . Линейный диапазон для  $Co(NCS)_4^{2-}$ -СЭ (рис. 2) в присутствии в растворе ионов кобальта составляет от 0.1 до  $3 \times 10^{-5}$  М  $SCN^-$ , в отсутствие – от 1 до  $5 \times 10^{-5}$  М  $SCN^-$ .

Наклон тиоцианатной функции, рассчитанный по уравнению (2), составляет 96–97 мВ/(-lg  $c_{SCN^-}$ ). Уравнение (2) выведено, исходя из следующих допущений: близость объемов фаз мембраны и

**Таблица 1.** Наклоны тиоцианатной функции и пределы обнаружения  $\text{SCN}^-$ -ионов для  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ ( $n = 7, P = 0.95$ )

$c_{\text{Zn}^{2+}}, \text{M}$	Наклон, мВ/ $(-\lg c_{\text{SCN}^-})$ , в диапазоне $c(\text{SCN}^-)$ , М					ПО*, М
	1.0–0.1	0.1–0.01	0.01–0.001	0.001– $1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$ – $1 \times 10^{-5}$	
0	67 ± 2	94 ± 1	94 ± 2	94 ± 2	76 ± 2	$6.2 \times 10^{-6}$
$1 \times 10^{-5}$	64 ± 1	91 ± 3	90 ± 2	92 ± 2	74 ± 1	$6.5 \times 10^{-6}$
$1 \times 10^{-4}$	54 ± 2	91 ± 2	92 ± 2	74 ± 1	76 ± 2	$6.1 \times 10^{-6}$
0.001	32 ± 2	93 ± 2	93 ± 2	81 ± 2	79 ± 2	$5.3 \times 10^{-6}$
0.01	31 ± 2	93 ± 3	92 ± 3	88 ± 2	83 ± 1	$4.6 \times 10^{-6}$
0.1	28 ± 2	95 ± 2	96 ± 2	97 ± 2	87 ± 1	$4.1 \times 10^{-6}$
1.0	30 ± 1	98 ± 2	117 ± 3	121 ± 3	94 ± 2	$3.4 \times 10^{-6}$
5.0	35 ± 3	97 ± 2	125 ± 3	130 ± 2	100 ± 2	$2.8 \times 10^{-6}$

\*Предел обнаружения.

**Таблица 2.** Наклоны лигандной функции и пределы обнаружения  $\text{SCN}^-$ -ионов для  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ ( $n = 7, P = 0.95$ )

$c_{\text{Co}^{2+}}, \text{M}$	Наклон, мВ/ $(-\lg c_{\text{SCN}^-})$ , в диапазоне $c(\text{SCN}^-)$ , М					ПО, М
	1.0–0.1	0.1–0.01	0.01–0.001	0.001– $1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$ – $1 \times 10^{-5}$	
0	78 ± 1	90 ± 1	88 ± 2	91 ± 2	72 ± 2	$7.2 \times 10^{-6}$
0.01	49 ± 2	90 ± 3	91 ± 2	92 ± 2	74 ± 1	$5.8 \times 10^{-6}$
0.1	55 ± 2	97 ± 2	97 ± 2	99 ± 2	78 ± 1	$4.9 \times 10^{-6}$
1.0	62 ± 2	103 ± 3	117 ± 2	111 ± 3	80 ± 2	$4.0 \times 10^{-6}$
3.5	67 ± 3	95 ± 2	121 ± 3	126 ± 2	84 ± 2	$3.2 \times 10^{-6}$

раствора, в которых устанавливается равновесие; доля ЭАВ в лигандной форме незначительна до контакта электрода с раствором [3]. Экспериментально полученные наклоны лигандной функции для  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ - и  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ представлены в табл. 1 и 2. Экспериментальные наклоны лигандной функции и пределы обнаружения тиоцианат-ионов для  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ представлены в табл. 1. Наклон лигандной функции в отсутствие в растворе ионов цинка в области концентраций  $\text{SCN}^-$ -ионов  $0.1$ – $1 \times 10^{-4}$  М близок к рассчитанному по уравнению (2). При высоких концентрациях  $\text{SCN}^-$ -ионов наклон снижается до 65–69 мВ/ $(-\lg c_{\text{SCN}^-})$ .

Наклон лигандной функции  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ в диапазоне концентраций  $0.1$ – $1 \times 10^{-4}$  М  $\text{SCN}^-$  и в отсутствие в растворе ионов кобальта составляет 87–90 мВ/ $(-\lg c_{\text{SCN}^-})$ , а при концентрации  $\text{SCN}^-$ -ионов от 0.1 до 1.0 М – 77–79 мВ/ $(-\lg c_{\text{SCN}^-})$  (табл. 2).

При создании в растворе фоновой концентрации  $\text{CoCl}_2$  или  $\text{ZnCl}_2$  уменьшается потенциал

$\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ - и  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ (рис. 1, 2), что приводит не только к уменьшению предела обнаружения, но и к улучшению селективности к  $\text{SCN}^-$ -ионам. Создание высокой фоновой концентрации  $\text{CoCl}_2$  или  $\text{ZnCl}_2$  приводит к уменьшению предела обнаружения тиоцианат-ионов.

Экспериментально найденные наклоны лигандной функции в интервале  $0.1$ – $1 \times 10^{-4}$  М  $\text{SCN}^-$  близки к теоретически рассчитанным по уравнению (2). При высоких концентрациях  $\text{SCN}^-$  наклон снижается, а при низких концентрациях (до 0.01 М) большинство вышедших из мембраны комплексов диссоциируют практически полностью. С повышением концентрации  $\text{SCN}^-$  увеличивается выход комплексов  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$  или  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$  из мембраны и снижается потенциал, т.е. проявляется анионная функция.

**Математическое описание лигандной функции на фоне постоянной концентрации катионов металла в растворе. Наклон лигандной функции и пределы обнаружения.** Представляет интерес лигандная функция на фоне постоянной концентрации  $\text{CoCl}_2$  или  $\text{ZnCl}_2$  (рис. 1 и 2), так как согласно данным [1]

функция такого типа отличается более высокими стабильностью и селективностью к ионам  $\text{SCN}^-$ , повышающимися с ростом концентрации  $\text{CoCl}_2$  или  $\text{ZnCl}_2$ . Лигандная функция  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ ( $\Theta = 29$  мВ) в растворах  $\text{SCN}^-$ -ионов на фоне постоянной концентрации  $\text{ZnCl}_2$  или  $\text{CoCl}_2$  описывается следующими уравнениями [1]:

$$E_1 = E_1^0 + 4\Theta \lg[\text{SCN}^-], \quad (3)$$

$$E_2 = E_2^0 + 3\Theta \lg[\text{SCN}^-], \quad (4)$$

$$E_3 = E_3^0 + 2\Theta \lg[\text{SCN}^-], \quad (5)$$

$$E_4 = E_4^0 + \Theta \lg[\text{SCN}^-], \quad (6)$$

$$E_5 = E_5^0 + \Theta \lg[\text{Me}_{\text{aq}}^{2+}] = \text{const.} \quad (7)$$

Наклон тиоцианатной функции, рассчитанный по уравнению (3), должен составлять 118 мВ/ ( $-\lg c_{\text{SCN}^-}$ ).

В табл. 1 и 2 приведены значения экспериментально полученных наклонов лигандной функции  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$  и  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ на фоне постоянных концентраций  $\text{ZnCl}_2$  или  $\text{CoCl}_2$ . Несмотря на то, что наклоны еще более высокие, чем в отсутствие  $\text{ZnCl}_2$  или  $\text{CoCl}_2$  в фоновом растворе, лигандная функция хорошо воспроизводится. Введение в раствор 5.0 и 1.0 М  $\text{ZnCl}_2$  или 3.5 и 1.0 М  $\text{CoCl}_2$  приводит к существенному уменьшению потенциала электрода и снижению предела обнаружения тиоцианат-ионов.

Предела обнаружения тиоцианат-ионов с помощью  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$  или  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ зависит не только от концентрации  $\text{ZnCl}_2$  или  $\text{CoCl}_2$  в фоновом растворе, но и от состава мембраны: ЧАС и пластификатора (табл. 3). При замене электродов на основе ЧАС с длинноцепочечными заместителями (ТНОДА и ТОД) на стерически доступную триметильную ЧАС сродство ионов  $\text{SCN}^-$  к фазе ионообменника увеличивается, что приводит к снижению предела обнаружения тиоцианат-ионов. Такая тенденция противоположна наблюдаемой при определении цинка или кобальта в виде ионов  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$  или  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$  соответственно, когда ЧАС, содержащие длинноцепочечные гидрофобные заместители, способствуют увеличению сродства фазы ионообменника к гидрофобным и большим по размеру комплексным ионам. Мембраны, пластифицированные ДБФ, способны экстрагировать в 2.5–3 раза больше ионов  $\text{SCN}^-$  по сравнению с мембранами, пластифицированными 1-БН, поэтому целесообразно для определения  $\text{SCN}^-$  применять электрод на основе ТМ, пластифицированный 1-БН [19].

**Таблица 3.** Пределы обнаружения (М) тиоцианат-ионов для  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ - и  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -селективных электродов

Пластификатор	ЧАС		
	ТМ	ТНОДА	ТОД
$\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -селективные электроды			
ДБФ	$7.7 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-5}$
1-БН	$6.2 \times 10^{-6}$	$9.4 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-5}$
$\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -селективные электроды			
ДДФ	$7.2 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-5}$
1-БН	$3.2 \times 10^{-6}$	$8.8 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-5}$

**Селективность  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$  и  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -селективных электродов к тиоцианат-ионам в присутствии перхлорат-ионов.** Ранее сообщалось [3], что из мембраны ионами  $\text{SCN}^-$  вытесняются в водный раствор комплексы  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$  или  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ , которые ступенчато диссоциируют с образованием помимо ионов  $\text{SCN}^-$  ионы  $\text{Zn}^{2+}$  или  $\text{Co}^{2+}$ . Высокая селективность электродов к ионам  $\text{SCN}^-$  (табл. 4) объясняется тем, что цинк или кобальт образуют с тиоцианат-ионами значительно лучше экстрагирующиеся комплексы (обладающие высоким анионообменным сродством), чем ацидокомплексы с конкурирующими (мешающими) анионами.

Добавление в фоновый раствор  $\text{ZnCl}_2$  или  $\text{CoCl}_2$  минимизирует мешающее влияние гидрофобных ионов  $\text{ClO}_4^-$ , нарушая тем самым ряд селективности Гофмейстера. На рис. 3 приведены зависимости потенциала тиоцианатного электрода на основе триметильной ЧАС от концентрации перхлорат-ионов. Видно, что на любом из изученных фонов тиоцианат-ионов заметно проявляется мешающее влияние ионов  $\text{ClO}_4^-$ . В справочной литературе [20–23] отсутствует информация о перхлоратных комплексах цинка и кобальта.

Из табл. 4 видно, что для практических целей достаточно поддержание фоновой концентрации  $\text{ZnCl}_2$  или  $\text{CoCl}_2$  0.1–1.0 М. Это согласуется с данными [1], где сообщается, что при фоновой концентрации  $\text{ZnCl}_2$  0.1 М возможно селективное определение тиоцианат-ионов на фоне не только гидрофобных перхлорат-ионов, но и пикрат-ионов, а также  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  и  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ .

**Прямое потенциометрическое определение тиоцианат-ионов в осадительной ванне производства волокна Нитрон I.** На заводе “Полимир” (Республика Беларусь, Новополоцк) для контроля содер-

**Таблица 4.** Коэффициенты селективности  $K_{\text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}}$ 

Zn(NCS) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -селективный электрод		Co(NCS) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -селективный электрод	
фоновая концентрация ZnCl <sub>2</sub> , М	$K_{\text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}}$	фоновая концентрация CoCl <sub>2</sub> , М	$K_{\text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}}$
—	0.16	—	0.76
0.01	$4.9 \times 10^{-3}$	0.01	0.029
0.1	$4.2 \times 10^{-4}$	0.1	$1.5 \times 10^{-3}$
1.0	$1.7 \times 10^{-5}$	1.0	$2.6 \times 10^{-4}$
5.0	$4.3 \times 10^{-6}$	3.5	$8.8 \times 10^{-5}$

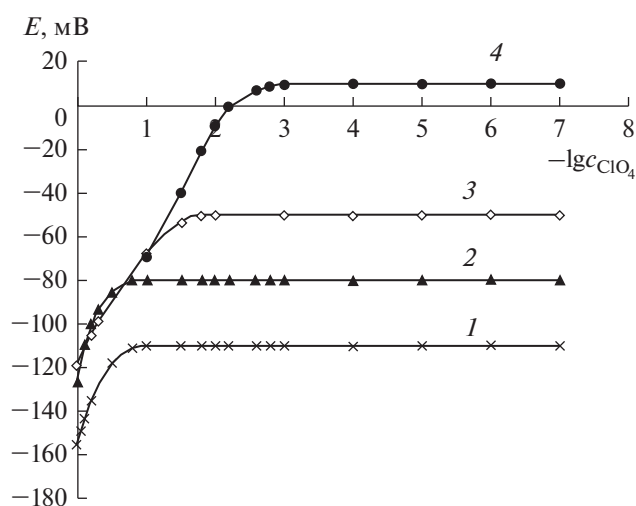
Примечание. Для тиоцианатного электрода  $K_{\text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}} = 3.3$ .

**Таблица 5.** Результаты ( $\bar{c}_{\text{пот}} \pm \Delta$ , М) определения тиоцианат-ионов потенциометрическим методом\* в осадительной ванне производства волокна Нитрон I ( $n = 10$ ,  $P = 0.95$ )

Найдено	$s_{\text{г.пот.}} \%$
Zn(NCS) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -СЭ	
1.125 ± 0.005	0.6
1.250 ± 0.004 (фон 0.1 М ZnCl <sub>2</sub> )	0.5
1.124 ± 0.003 (фон 1.0 и 5.0 М ZnCl <sub>2</sub> )	0.4
Co(NCS) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -СЭ	
1.123 ± 0.004 (фон 1.0 М CoCl <sub>2</sub> )	0.5
1.125 ± 0.003 (фон 3.5 М CoCl <sub>2</sub> )	0.4

\* Ионселективный электрод на основе ТМ.

Примечание. Для сравнения иодометрическим титрованием найдено 1.13 ± 0.01 М тиоцианат-ионов ( $s_{\text{г.титр}} = 1.2\%$ ).

**Рис. 3.** Влияние  $\text{ClO}_4^-$ -ионов на потенциал тиоцианатного электрода на фоне различных концентраций KNCS, М: 1 – 1.0, 2 – 0.5, 3 – 0.1, 4 – 0.01.

жания ионов  $\text{SCN}^-$  в осадительной ванне используют заводскую методику 10-3М-1 “Выполнение измерений массовой доли роданида натрия в технологических растворах производства Нитрон I титриметрическим методом с азотнокислым серебром”, где в качестве индикатора применяют 2,7-дихлорфлуоресцеин. Недостатком заводской методики является трудность визуального определения точки эквивалентности при использовании флуоресцентного индикатора. Кроме того, титриметрический метод в меньшей степени пригоден для анализа большого числа проб по сравнению потенциометрическим.

Исходный раствор осадительной ванны разбавляли в 200 раз в мерной колбе и в полученном растворе измеряли потенциал электродов на основе ТМ. По градуировочному графику, а также с учетом разбавления рассчитывали содержание ионов  $\text{SCN}^-$  в осадительной ванне (табл. 5). Для сравнения использовали иодометрическое определение ионов  $\text{SCN}^-$  [24] после предварительного разбавления анализируемого раствора в 2000 раз. Из табл. 5, видно, что при определении ионов  $\text{SCN}^-$  методом прямой потенциометрии погрешность ниже, чем при использовании иодометрического титрования из-за очень большого наклона лигандной функции электродов. Предлагаемая методика прямого потенциометрического определения ионов  $\text{SCN}^-$  проста и экспрессна и может успешно использоваться на производстве.

\* \* \*

Приведено краткое математическое описание лигандной функции как в отсутствие ионов  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  в растворе, так и на фоне их постоянных концентраций. Введение в фоновый раствор  $\text{CoCl}_2$  или  $\text{ZnCl}_2$  способствует увеличению наклона тиоцианатной функции с 90–95 до 120–125 мВ/(-lg  $c_{\text{SCN}^-}$ ), уменьшению предела обнаружения тиоцианат-ионов. Фоновая концентрация ионов цинка или

кобальта сильно влияет на селективность  $Zn(NCS)_4^{2-}$  - и  $Co(NCS)_4^{2-}$ -СЭ к ионам  $SCN^-$ : ее увеличение приводит к значительному уменьшению коэффициентов селективности. Установлено, что тиоцианат-ионы следует определять с помощью электродов на основе ТМ, мембраны которых пластифицированы 1-бромнафталином.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рахманько Е.М.* Физико-химические основы применения экстракции солями высших четвертичных аммониевых оснований в анализе. Дис. ... докт. хим. наук. Минск, 1994. 141 с.
2. *Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Ломако В.Л.* Ионоселективный электрод для определения цинка и роданид-ионов // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 7. С. 1305.
3. *Рахманько Е.М., Ломако В.Л., Поклонская Т.Е., Качанович И.В., Сердюкова И.Е.* Роданидная функция цинкроданидного электрода // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 2. С. 200.
4. *Рахманько Е.М., Ломако С.В., Ломако В.Л.* Хлоридная функция кадмийхлоридного электрода // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 10. С. 1091.
5. *Рахманько Е.М., Ломако С.В., Ломако В.Л.* Пленочный хлорид-селективный электрод на основе трихлормеркуриата тринилоктадециламмония // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 4. С. 406.
6. *Aslan N., Kenar A., Atakol O., Kilic E.* Iodide, thiocyanate- and perchlorate-selective liquid membrane electrodes based on tris(2,2',2''-salicylidene-imino)triethylamine-iron(III) // Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi. 2009. V. 25. № 1–2. P. 237.
7. *Ganjali M.R., Norouzi P., Faridbod F., Pourjavid M.R.* One decade of research on ion-selective electrodes in Iran (1996–2006) // J. Iran. Chem. Soc. 2007. V. 4. № 1. P. 1.
8. *Wen-Ju Xu, Ya-Qin Chai, Ruo Yuan, Su-Li Liu.* A novel thiocyanate-selective electrode based on a zinc-phthalocyanine complex // Anal. Bioanal. Chem. 2006. V. 385. P. 926.
9. *Won-Sik Han, Tae-Kee Hong, Young-Hoon Lee.* Thiocyanate ion selective solid contact electrode based on Mn complex of N,N'-bis(4-phenylazosalicylidene)-O-phenylene diamine ionophore // Am. J. Anal. Chem. 2011. V. 2. P. 731.
10. *Benvidi A., Ghanbarzadeh M.T., Dehghan M., Mazloom-Ardakani M., Vafazadeh R.* Thiocyanate ion selective electrode based on bis(N-3-methylphenyl salicylideneamino)copper(II) ionophore // Chin. Chem. Lett. 2014. V. 25. № 12. P. 1639.
11. *Xie W.J., Gao Y.Q.* A simple theory for the hofmeister series // J. Phys. Chem. Lett. 2013. V. 4. P. 4247.
12. *Egorov V.V., Rakhman'ko E.M., Rat'ko A.A.* Anion-selective electrodes with liquid membranes / Encyclopedia of Sensors. 2006. V. 1. P. 211.
13. *Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Ломако В.Л.* Ионоселективный электрод для определения цинка и роданид-ионов // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 7. С. 1305.
14. *Корыта И., Штулик К.* Ионоселективные электроды. М.: Мир, 1989. 268 с.
15. *Рахманько Е.М., Матвейчук Ю.В., Ясинецкий В.В.* Влияние фона роданида калия на селективность тетрароданоцинкат-селективного электрода // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 2. С. 47.
16. *Матвейчук Ю.В., Рахманько Е.М., Ясинецкий В.В., Станишевский Л.С.* Применение пленочного  $[Co(SCN)_4]^{2-}$ -селективного электрода для определения ионов кобальта и роданида // Методы и объемы хим. анализа. 2012. Т. 7. № 4. С. 164.
17. *Egorov V.V., Rakhman'ko E.M., Gulovich A.L., Lomako S.V., Ratyko A.A.* Комплексные соединения металлов как перспективные ионофоры для создания анион-селективных электродов // Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 10. С. 754.
18. *Рахманько Е.М., Матвейчук Ю.В., Качанович И.В.* Роданидные комплексы металлов в экстракции и ионометрии. Минск: БГУ, 2017. 171 с.
19. *Рахманько Е.М., Матвейчук Ю.В., Ясинецкий В.В.* Влияние природы пластификатора на функционирование  $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ - и  $[Co(SCN)_4]^{2-}$ -селективных электродов // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 3. С. 54.
20. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. СПб: Химия, 1994. 432 с.
21. Справочник химика в VI тт. Т. III. Л.: Химия, 1965. 1008 с.
22. Краткий справочник по химии / Под общ. ред. Куриленко О.Д., Киев: Наукова думка, 1974. 991 с.
23. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
24. *Уильямс У.Дж.* Определение анионов: справочник. М.: Химия, 1982. 624 с.