

УДК 543.257.1

## ИОНСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРТЕХНЕТАТ-ИОНОВ

© 2020 г. А. В. Копытин<sup>a, b, \*</sup>, К. Э. Герман<sup>a, b, \*\*</sup>, К. Ю. Жижин<sup>a</sup>,  
А. В. Тюремнов<sup>a</sup>, Т. В. Жукова<sup>c, \*\*\*</sup>, Е. Г. Ильин<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук  
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук  
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

<sup>c</sup>Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ  
Каширское шоссе, 31, Москва, 115409 Россия

\*e-mail: ionix@igic.ras.ru

\*\*e-mail: guerman\_k@mail.ru

\*\*\*e-mail: tvzhukova1207@gmail.com

Поступила в редакцию 25.04.2019 г.

После доработки 11.10.2019 г.

Принята к публикации 26.12.2019 г.

Изучены электроаналитические характеристики ионселективного электрода (ИСЭ) с мембраной на основе супрамолекулярной полимерной композиции, содержащей поливинилхлорид, пластификатор *o*-нитрофенилоктиловый эфир, ионофор пертехнетат тетрадецифосфония и липофильную добавку тетрафенилборат тетрадецифосфония. Достигнут предел обнаружения ИСЭ в водных растворах, содержащих  $\text{KTcO}_4$ ,  $2 \times 10^{-7}$  М, при этом крутизна электродной функции при 20°C составляет  $58 \pm 1$  мВ/рТсО<sub>4</sub><sup>-</sup>. Определены потенциометрические коэффициенты селективности по отношению к различным анионам. Наблюдается корреляционная зависимость между энергией гидратации  $\Delta G_{\text{гидр}}$  и вычисленными по методу смешанных растворов коэффициентами селективности. Установлено, что изменение рН раствора в диапазоне 2–12 незначительно влияет на потенциал электрода при содержании в анализируемом растворе  $\text{TcO}_4^-$   $1 \times 10^{-6}$ –0.001 М. Исследовано поведение электродов в сильнокислых растворах.

**Ключевые слова:** ионселективный электрод, жидкий ионит, пертехнетат-ион, липофильная добавка, полимерная мембрана.

**DOI:** 10.31857/S0044450220060122

В атомной промышленности важное значение имеет определение технеция, образующегося при делении урана, в продуктах переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) и в радиоактивных отходах (РАО) [1]. При этом характер объектов анализа чрезвычайно разнороден. Это и щелочные банки – хранилища исторических отходов от плутониевого производства, и кислотные или высоко-солевые растворы современных технологий переработки ОЯТ, и образцы почв, донных отложений или пород, подвергшихся загрязнению и подлежащих ремедиации. Для определения технеция в ОЯТ и РАО используют главным образом радиометрические методы [2], масс-спектрометрический [3, 4] и рентгенофлуоресцентный анализ [1, 5]. Все эти методы требуют достаточно сложной подготовки пробы. Например, для ра-

диометрического определения технеция необходимо его предварительное отделение от других радиоактивных изотопов, а для использования других методов дополнительно требуется дорогостоящее оборудование. В связи с этим указанные выше методы не позволяют проводить экспресс-определение технеция в местах переработки или захоронения ОЯТ и РАО.

Потенциометрический метод экспресс-анализа ОЯТ на содержание технеция с использованием ИСЭ является хорошей альтернативой, так как не требует дорогостоящего оборудования и достаточно прост в применении. Вместе с тем он характеризуется приемлемым пределом обнаружения пертехнетат-ионов (до  $1 \times 10^{-7}$  М) и высокой избирательностью. До настоящего времени потенциометрическое определение технеция ис-

пользовали достаточно редко из-за отсутствия надежных  $\text{TcO}_4^-$ -селективных электродов.

Соли четвертичных аммониевых и фосфониевых оснований (ЧФС) в составе жидких ионитов (раствор соли в органическом растворителе), в частности, соли тетрадецилфосфония, достаточно часто применяли при получении мембран, обладающих ионной избирательностью по отношению к различным анионам и ацидокомплексам, таким как  $\text{TiCl}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  и др. [6–9]. В общем случае ионселективные свойства таких мембран на основе жидких ионитов (ряд селективности) соответствуют лиофильным сериям и связаны с энергией гидратации аниона или ацидокомплекса. Из сравнения величин энергии гидратации аниона  $\text{TcO}_4^-$  [10] с энергиями гидратации других неорганических анионов (см. ниже) следует, что мембраны на основе положительно заряженных жидких ионообменников должны обладать высокой избирательностью по отношению к пертехнетат-иону.

Ион	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{I}^-$	$\text{CNS}^-$	$\text{ClO}_4^-$	$\text{ReO}_4^-$	$\text{TcO}_4^-$
$-\Delta G$ , кДж/моль	329	304	295	268	258	242	234	231

С другой стороны, диапазон проявляемой ионной специфичности определяется природой мембранного растворителя (пластификатора) [11]. В ряде случаев растворитель может значительно влиять на селективность мембраны в целом. Растворители с высокой диэлектрической проницаемостью оказывают дифференцирующее действие на селективность мембраны и поэтому их целесообразно использовать в мембранах для анионов с низкой энергией гидратации. На электроаналитические параметры ионселективного электрода также заметно влияет содержание ионофора в мембране и соотношение между поливинилхлоридом (ПВХ) и пластификатором. Наши исследования [8, 9, 12] показали, что для получения оптимальных электроаналитических параметров ионселективного электрода содержание пластификатора в мембране должно находиться в пределах 65–72 мас. %, а ПВХ 28–32 мас. %. Соотношение 30% ПВХ–70% жидкого ионита (анионообменник + растворитель) хорошо обосновано для нитратселективных электродов, которые обладают высокой стабильностью потенциала [12]. При увеличении содержания пластификатора ухудшаются механические свойства мембраны, а его уменьшение приводит к возрастанию электрического сопротивления и ухудшению воспроизводимости потенциала.

В работе [13] описан ИСЭ с жидкой мембраной, специфичный к пертехнетат-ионам, кото-

рый неудобен в использовании из-за конструктивных особенностей электродов с жидкий ионообменником. Описанный в работе [14] электрод с полимерной мембраной можно использовать в некоторых случаях для экспресс-анализа ОЯТ на содержание технеция.

Цель настоящей работы – разработка состава мембраны ИСЭ для определения пертехнетат-ионов с перспективой его дальнейшего практического использования для определения содержания технеция в продуктах переработки ОЯТ и в радиоактивных отходах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали реактивы марки ч. д. а. либо х. ч., деионизированную воду, поливинилхлорид (high molecular weight, “Selectophore” Fluka, Швейцария), 2-нитрофенилоктиловый эфир (Fluka, Швейцария), циклогексанон свежеперегнанный. Пертехнетат калия был синтезирован и идентифицирован в лаборатории химии технеция ИФХЭ РАН.

Ионофор пертехнетат тетрадецилфосфония получали в результате ионообменной экстракции ионов  $\text{TcO}_4^-$  из 0.01 М водного раствора раствором бромид тетрадецилфосфония в дихлорметане с последующей перекристаллизацией. С этой целью 20 мл 0.05 М раствора бромид тетрадецилфосфония в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  контактировали в делительной воронке с 25 мл 0.05 М раствора пертехнетата калия. Органическую фазу отделяли и промывали 100 мл дистиллированной воды. Степень замещения бромид-ионов в исходной соли определяли, измеряя их содержание в водной фазе после экстракции с помощью бромидселективного электрода с твердой мембраной на основе смеси сульфида и бромид серебра ИОНИКС 211. Установлено, что достаточно двух контактов для 100%-ной замены бромид-ионов анионами  $\text{TcO}_4^-$  в органической фазе. Полученную органическую фазу переносили в чашку Петри. После удаления дихлорметана при комнатной температуре получали порошок белого цвета пертехнетат тетрадецилфосфония  $[(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4\text{P}][\text{TcO}_4]$ , который использовали при изготовлении мембраны. Состав порошка подтверждали химическим анализом и методами ИК- и  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектрах полосы поглощения в области 1390 и 1470  $\text{cm}^{-1}$  отнесены к деформационным колебаниям связей С–Н метильных и метиленовых групп, а интенсивная полоса поглощения при 720  $\text{cm}^{-1}$  характерна для углеродных цепей типа  $[-\text{CH}_2-]_n$  при  $n > 4$  [15]. Полоса поглощения при 910  $\text{cm}^{-1}$  относится к аниону  $\text{TcO}_4^-$  [16–18]. В спектрах  $^{31}\text{P}$  ЯМР синглет с химическим сдвигом  $\delta = 30.4$  обусловлен наличием фосфора в катионе тетрадецилфосфония [7]. Элементный анализ электродноактивных

**Таблица 1.** Составы исследованных мембран и их характеристики

№	Содержание компонентов в жидком ионите в мембране (соотношение 30% ПВХ–70% ЖИ), М		Наклон $S$ , мВ	Предел обнаружения, М
	$[(C_{10}H_{21})_4N][TcO_4]$	$[(C_{10}H_{21})_4P][B(C_6H_5)_4]$		
1	0.01	0.01	$56 \pm 1$	$2.0 \times 10^{-6}$
2	0.01	0.01	$56 \pm 1$	$2.0 \times 10^{-6}$
3	$5 \times 10^{-3}$	0.01	$58.0 \pm 1.5$	$1.5 \times 10^{-7}$
4	$5 \times 10^{-3}$	0.001	$55 \pm 1$	$6.0 \times 10^{-7}$
5*	$5 \times 10^{-4}$	0.01	$49 \pm 2$	$(3-5) \times 10^{-7}$
6*	$5 \times 10^{-4}$	0.001	$53 \pm 3$	$(2-5) \times 10^{-7}$

\* Потенциал мембраны нестабилен, предел обнаружения определен с большой погрешностью.

компонентов на содержание углерода и водорода выполняли на автоматическом газоанализаторе CHNS\_3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba, Италия). ИК-спектры выделенных ионофоров получали на ИК-Фурье-спектрометре ИНФРАЛЮМ ФТ\_02 в диапазоне 400–4000  $cm^{-1}$ . Образцы готовили суспендированием исследуемого вещества в вазелиновом или во фторированном масле Fluorolube. Спектры  $^{31}P$  ЯМР растворов  $[(C_{10}H_{21})_4P] TcO_4$  в  $CD_3CN$  регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE II\_300.

Аналогичным образом получали липофильную добавку  $[(C_{10}H_{21})_4P][B(C_6H_5)_4]$ . С этой целью 20 мл 0.05 М раствора бромид тетрадецилфосфония в дихлорметане смешивали с 20 мл 0.05 М раствора тетрафенилбората натрия в дихлорметане. Осадок  $NaBr$  отфильтровывали. Из полученного раствора путем испарения дихлорметана выделяли белое вещество (в виде порошка) состава  $[(C_{10}H_{21})_4P][B(C_6H_5)_4]$ , которое затем использовали при изготовлении мембран. Состав порошка подтверждали данными химического анализа и методами ИК-спектроскопии.

Для получения мембраны ИСЭ первоначально готовили жидкий ионит: раствор, содержащий заданные количества ионофора и липофильной добавки  $[(C_{10}H_{21})_4P][B(C_6H_5)_4]$  в органическом растворителе–пластификаторе (2-нитрофенилэтиловый эфир) (табл. 1).

Для получения полимерной мембраны жидкий ионит вводили в поливинилхлоридную матрицу. С этой целью смешивали рассчитанные количества 10%-ного раствора ПВХ в циклогексаноне и жидкого ионита (ЖИ). Полученную смесь

тщательно перемешивали и после удаления пузырьков воздуха переносили в стеклянное кольцо внутренним диаметром 28 мм, помещенное на гладкую стеклянную поверхность. После испарения циклогексанона при контролируемой температуре 30–35°C в течение ~48 ч получали прозрачную полимерную мембрану со средней толщиной ~0.3 мм. Воспроизводимость характеристик мембраны достигалась путем тщательного перемешивания компонентов мембраны в циклогексаноне и контроля испарения растворителя при постоянной температуре. Она также зависела от толщины полученной мембраны. Изготовленную полимерную мембрану отделяли от стеклянной пластины и вырезали диски диаметром 6 мм, которые помещали в стандартный корпус фирмы “Philips” IS 561. Перед измерением электрод выдерживали в 0.01 М растворе пертехнетата калия в течение 4 сут для установления равновесия между мембраной и раствором, что достаточно для получения устойчивых значений потенциалов. Перед выполнением потенциометрических измерений мембрану промывали дистиллированной водой.

Составы мембран приведены в табл. 1, при этом концентрация ионофора в ЖИ составляла  $5 \times 10^{-4}$ –0.01 М, а липофильной добавки – 0.001–0.01 М.

При исследовании электроаналитических свойств полученных мембран в качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод Radelkis OP-0820. Измерения проводили с помощью рН-ион анализатора Radelkis OP-300, используя гальваническую цепь вида:

Ag, AgCl	3 М KCl AgCl (нас.)	Исследуемый раствор	Мембрана	0.01 М KCl 0.001 М $KTcO_4$	AgCl, Ag
----------	------------------------	---------------------	----------	--------------------------------	----------

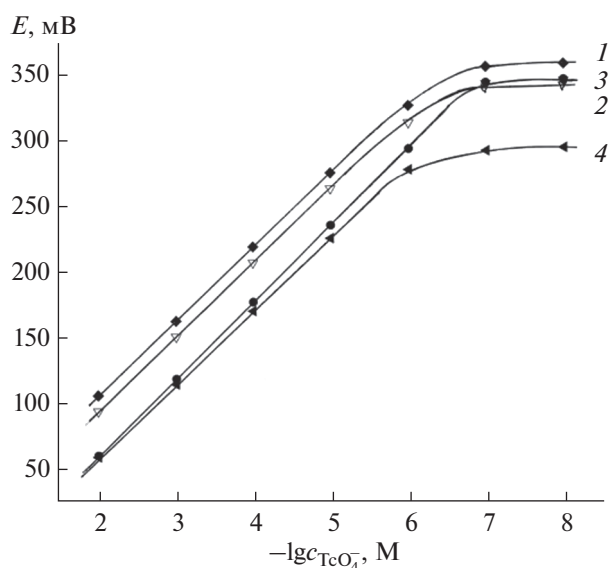


Рис. 1. Электродные характеристики электродов с различным составом мембраны (табл. 1). Мембрана: 1 – № 1, 2 – № 2, 3 – № 3, 4 – № 4.

Электроаналитические параметры ИСЭ измеряли согласно рекомендациям IUPAC [19] в диапазоне рН 3–6. Исходный 0.01 М раствор  $\text{KTcO}_4$  получали путем растворения 2.01 г  $\text{KTcO}_4$  в 100 мл деионизированной воды. Остальные растворы с концентрациями от  $1 \times 10^{-8}$  до 0.001 М готовили путем последовательного разбавления исходного раствора. Исследуемые растворы перемешивали

Таблица 2. Логарифмы потенциметрических коэффициентов селективности

Ион	$\lg K_{\text{TcO}_4^-/J}^{\text{пот}}$	
	I*	II**
$\text{NO}_3^-$	3.9	3.7
$\text{Cl}^-$	6.1	>6.0
$\text{Br}^-$	4.7	4.4
$\text{I}^-$	2.6	2.2
$\text{CNS}^-$	2.0	1.6
$\text{ReO}_4^-$	0.7	0.4
$\text{ClO}_4^-$	0.9	0.7
$\text{SO}_4^{2-}$	>6	>6.0

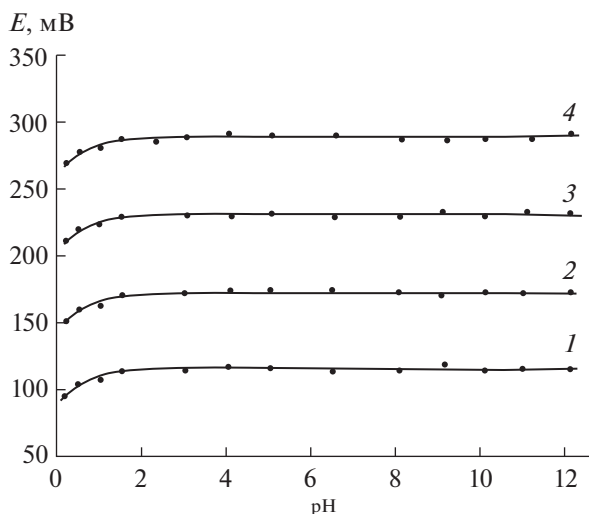
\* Оценены методом отдельных растворов; \*\* смешанных растворов.

магнитной мешалкой. Все измерения выполняли при  $19 \pm 1^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предел обнаружения электрода связан с коэффициентом распределения электродноактивного компонента между водной и органической фазами (мембрана–водный раствор), поэтому чем меньше концентрация электродноактивного компонента (ЭАК) в мембране (в нашем случае  $[(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4\text{P}][\text{TcO}_4]$ ), тем меньше предел обнаружения. Минимальная концентрация ЭАК лимитируется сопротивлением мембраны, поэтому в качестве оптимального целесообразно использовать содержание ионофора в пределах 0.05–0.07 М [8, 12, 14]. При более низких концентрациях электроаналитические параметры электрода резко ухудшаются за счет высокого сопротивления мембраны. Для понижения предела обнаружения нами предложено понизить концентрацию электродноактивного компонента в жидком ионите, но при этом с целью уменьшения сопротивления мембраны в жидкий ионит вводили липофильную добавку тетрафенилбората тетрадецилфосфония  $[(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4\text{P}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ , которая понижает электрическое сопротивление мембраны и практически не участвует в переносе ионов  $\text{TcO}_4^-$ .

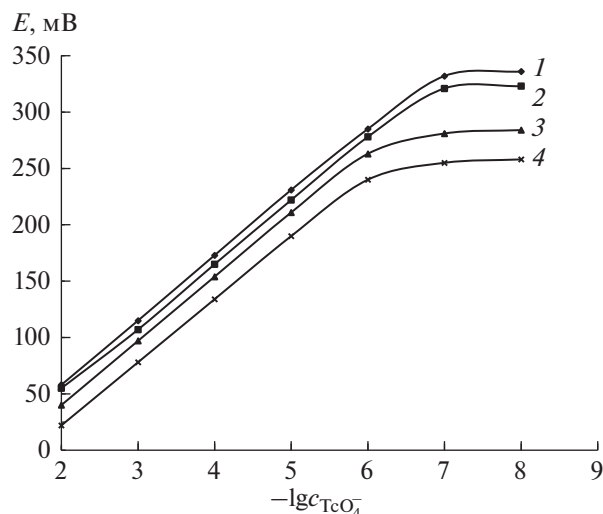
Составы исследованных мембран и их характеристики приведены в табл. 1, а электродные функции ИСЭ на их основе – на рис. 1. Из полученных результатов следует, что при оптимальном составе мембраны № 3 линейность электродной функции сохраняется в интервале концентраций пертехнетата  $5 \times 10^{-7}$ –0.01 М при угловом наклоне электродной характеристики  $58.0 \pm 1.5$  мВ. Предел обнаружения составил  $1.5 \times 10^{-7}$  М. При такой концентрации активность потенциалопределяющего иона  $\text{TcO}_4^-$  ( $\alpha(\text{TcO}_4^-)$ ) в приэлектродном слое на границе мембрана–раствор минимальна и, как следствие, достигается минимальный предел обнаружения. При увеличении содержания электродноактивного компонента в мембране  $\alpha(\text{TcO}_4^-)$  в приэлектродном слое возрастает, и при этом повышается предел обнаружения пертехнетата. Изменение угла наклона может быть связано с увеличением ассоциации солей ЧФС в фазе мембраны. Мембраны №№ 5, 6 (табл. 1) характеризовались плохой воспроизводимостью и нестабильностью потенциала во времени из-за высокого электрического сопротивления. В связи с этим предел обнаружения был оценен с большой погрешностью. Время отклика ИСЭ составило <5 с, время установления равновесного потенциала для разбавленных растворов ( $1 \times 10^{-5}$  М и ниже) – 2–3 мин, а для более концентрированных растворов – менее 0.5 мин.



**Рис. 2.** Зависимость потенциала электрода с мембраной № 3 (табл. 1) от рН при различных концентрациях пертехнетат-иона в растворе (М).  $p(\text{TcO}_4^-)$ : 1 – 3, 2 – 4, 3 – 5, 4 – 6.

Для электрода с мембраной № 3 оценили влияние рН на потенциал в растворах с содержанием  $\text{KTcO}_4$   $1 \times 10^{-6}$ – $1 \times 10^{-3}$  М. Исследование проводили в солянокислых, нейтральных и щелочных растворах с постоянной концентрацией  $\text{Cl}^-$  ионов 1 М (рис. 2) в диапазоне рН 0.5–12. Как видно, изменение рН от 2 до 12 практически не влияет на значение потенциала электрода в диапазоне  $p\text{TcO}_4^-$  3–6. Влияние рН начинает проявляться при рН < 2. В связи с этим исследовали влияние содержания кислоты в анализируемом растворе на электродные характеристики разработанных электродов на примере  $\text{HCl}$  (рис. 3). Видно, что при возрастании концентрации  $\text{HCl}$  электродные характеристики смещаются в сторону отрицательной области, что согласуется с результатами исследований [6, 7] для электродов такого типа, а также повышается предел обнаружения, что может быть связано с экстракционными свойствами мембраны и гидратацией электродноактивного компонента в фазе мембраны [7, 11]. При высоких концентрациях кислоты на потенциал электрохимической цепи может существенно влиять и изменение диффузионного потенциала электрода сравнения. Все это следует учитывать при практическом применении разработанного электрода.

При исследовании селективности мембраны руководствовались приблизительным ионным составом грунтовых вод в месте захоронения радиоактивных отходов. Грунтовые воды постепенно выщелачивают захороненные объекты, в частности, цементные блоки. При этом состав грунтовых вод обычно слабо минерализован. Селективность по отношению к нитрат-ионам следует рассматри-



**Рис. 3.** Влияние кислотности раствора на электродные характеристики электрода с мембраной с № 3 (табл. 1).  $c_{\text{HCl}}$ , М: 1 – 0.01, 2 – 0.1, 3 – 1, 4 – 3.

вать отдельно. Это связано с тем, что растворы радиоактивных отходов переработки ОЯТ содержат преимущественно нитрат-ионы, поскольку переработка ведется в растворах азотной кислоты. Коэффициенты селективности оценивали методами отдельных растворов и смешанных растворов [20]. В первом случае измеряли потенциалы электрода в растворе  $\text{KTcO}_4$  (0.01 М) и в растворе мешающего иона (0.01 М). Коэффициенты селективности определяли по формуле [19]:

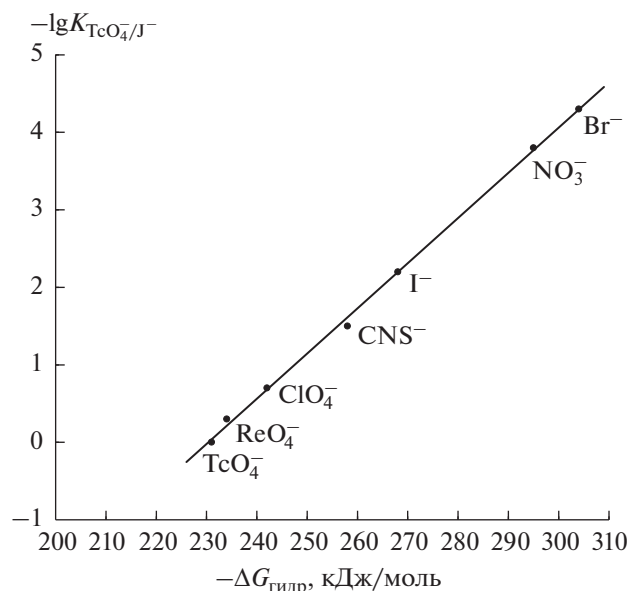
$$\lg K_{\text{TcO}_4^-/\text{J}}^{\text{пот}} = (E_{\text{J}^-} - E_{\text{TcO}_4^-})zF/2.303RT + (1 - z_{\text{TcO}_4^-}/z_{\text{J}^-})\lg [a(\text{TcO}_4^-)], \quad (1)$$

где  $\lg K_{\text{TcO}_4^-/\text{J}}^{\text{пот}}$  – логарифм потенциометрического коэффициента селективности;  $E_{\text{J}^-}$ ,  $E_{\text{TcO}_4^-}$  – потенциалы в растворе мешающих ионов J и  $\text{TcO}_4^-$  соответственно,  $z_{\text{TcO}_4^-}$ ,  $z_{\text{J}^-}$  – заряды ионов.

В методе смешанных растворов измеряли потенциалы бинарных растворов, содержащих постоянную концентрацию мешающего иона (0.1 М) и переменную концентрацию пертехнетат-ионов. Коэффициенты селективности определяли графическим методом, рекомендованным ИЮПАК [19] и рассчитывали по уравнению [19]:

$$\lg K_{\text{TcO}_4^-/\text{J}}^{\text{пот}} = \lg a(\text{TcO}_4^-)/a(\text{J}^-)(z_{\text{TcO}_4^-}/z_{\text{J}^-}). \quad (2)$$

Сравнение полученных значений коэффициентов селективности разработанного электрода с известными показало, что селективность предлагаемого электрода не уступает, а в ряде случаев и превосходит селективность ранее описанных [13, 14].



**Рис. 4.** Корреляционная зависимость логарифмов коэффициентов потенциметрической селективности  $-\lg K_{\text{TcO}_4^-/\text{J}^-}$  от свободной энергии гидратации ионов  $-\Delta G$  (кДж/моль).

Найденные коэффициенты селективности коррелируют со свободной энергией гидратации неорганических анионов (см. выше). На рис. 4 показана корреляционная зависимость между свободной энергией гидратации ( $-\Delta G$ , кДж/моль) и найденными значениями коэффициентами селективности ( $\lg K_{\text{TcO}_4^-/\text{J}^-}^{\text{пот}}$ ), полученными методом смешанных растворов [19].

Таким образом, разработанный электрод с мембраной № 3 может быть рекомендован для анализа водных растворов на содержание Тс(VII) в виде  $\text{TcO}_4^-$  в присутствии различных неорганических анионов. Одно из предполагаемых применений разработанного электрода – определение пертехнетат-иона в грунтовых водах в местах захоронения ядерных отходов и в ближней зоне бассейнов – временных хранилищ РАО, где возможно просачивание радионуклидов через технические барьеры. Кроме того, электрод рекомендован в ИФХЭ РАН для исследования процессов выщелачивания  $\text{TcO}_4^-$  из цементных блоков подземными водами при длительном хранении.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (номер государственной регистрации № 01201353365).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. German K.E. Some general drawbacks in the treatment of radioactive wastes from spent nuclear fuel reprocessing / Fundamental Basis for Advanced Treatment of Radioactive Wastes. Proceedings and selected lectures of the 2nd International school – seminar, Moscow-2018 / Eds. German K.E., Safonov A.V. M.: Publishing house “GRANICA”, 2018. P. 431.
2. Wigley F., Warwick P.E., Croudace I.W., Caborn J., Sanchez A.L. Optimised method for the routine determination of Technetium-99 in environmental samples by liquid scintillation counting // Anal. Chim. Acta. 1999. V. 380. P. 73.
3. Richter, R.C., Koirtyohann, R., Jurisson, S.S. Determination of technetium-99 in aqueous solutions by inductively coupled plasma mass spectrometry: Effects of chemical form and memory // J. Anal. At. Spectrom. 1997. V. 12. № 5. P. 557.
4. Eroglu A.E., McLeod C.W., Leonard K.S., and McCubbin D. Determination of technetium in sea-water using ion exchange and inductively coupled plasma mass spectrometry with ultrasonic nebulization // J. Anal. At. Spectrom. 1998. V. 13. P. 875.
5. Bermudez J.J., Greaves E.D., Nemeth P., Sajo-Bohus L. Determination of technetium by total reflection X-ray fluorescence // Spectrochim. Acta B. 2001. V. 56. P. 2247.
6. Kopytin A.V., Gábor-Klatsmányi P., Izvekov V.P., Pungor E., Yagodin G.A. A trichloromercurate(II) ion-selective electrode based on the tetradecylphosphonium salt in polyvinyl chloride // Anal. Chim. Acta. 1983. V. 148. P. 35.
7. Kopytin A.V., Gábor-Klatsmányi P., Izvekov V.P., Pungor E., Yagodin G.A. Investigation of ion-selective electrodes based on quaternary phosphonium salts. Part 2. A tetra-rachlorothallate(III) ion-selective electrode // Anal. Chim. Acta. 1984. V. 162. P. 123.
8. Kopytin A.V., Gábor-Klatsmányi P., Izvekov V.P., Pungor E., Ilyin E.G., Yagodin G.A. Investigation of ion-selective electrodes based on quaternary phosphonium salts. Part 3. An ion-selective electrode for hexafluorophosphate // Anal. Chim. Acta. 1984. V. 162. P. 133.
9. Копытин А.В., Пятова Е.Н., Жуков А.Ф., Политов Ю.А., Герман К.Э., Цивадзе А.Ю. Ионоселективные сенсоры для определения  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  с мембранами на основе ионной жидкости – дицианурата тетрадецилфосфония // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 65. № 9. С. 976.
10. Джигарханов М.С.-А., Абрамов А.А., Иофа Б.З. Экстракция технеция(VII) растворами солей тетраактиламмония // Радиохимия. 2002. Т. 44. № 1. С. 14.
11. Гордиевский А.В., Урусов Ю.И., Сергиевский В.В., Жуков А.Ф., Копытин А.В. Разработка и исследование селективных мембранных электродов. Сообщение 15. Влияние селективного ионного обмена и экстракции кислот на электродные функции жидких ионитов // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 11. С. 1252.
12. Nielsen H.J., Hansen E.N. New nitrate ion-selective electrodes based on quaternary ammonium compounds in nonporous polymer membranes // Anal. Chim. Acta. 1976. V. 85. P. 1.

13. *Akopov G.A., Abdulakhatov M.K., Krinitsyn A.P.* Liquid ion-selective electrode for determination of technetium // *Radiokhimiya*. 1986. № 3. P. 434.
14. *Дорохов А.В., Герман К.Э., Перетрухин В.Ф., Копытин А.В., Пятова Е.Н., Бурцев М.Ю., Симонофф М., Цивадзе А.Ю.* Ион - селективный электрод с пластифицированной ПВХ-мембраной для определения Tc(VII) // *Доклады РАН. Сер. физ. химия*. 2003. Т. 393. № 4. С. 1.
15. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Иностранная литература, 1963. С. 97.
16. *Стефанович С.Ю., Калинин В.Б., Герман К.Э.* Структурная разупорядоченность и сегнетоэлектричество в соединениях  $A^{1+}B^{7+}O_4$  // *Журн. неорг. химии*. 1991. Т. 36. № 9. С. 2200.
17. *Спицын В.И., Кузина А.Ф., Герман К.Э.* Синтез и кристаллическая структура пертехнетата тетраметиламмония // *Докл. Акад. Наук СССР. Сер. хим.* 1987. Т. 293. № 1. С. 101.
18. *Герман К.Э., Григорьев М.С., Кузина А.Ф.* Строение и физико-химические свойства пертехнетатов тетраалкиламмония // *Журн. неорг. химии* 1987. Т. 32. № 5. С. 1089.
19. *Buck R.P., Lindner E.* Recommendations for nomenclature of ion – selective electrodes (IUPAC Recommendations 1994) // *Pure Appl. Chem.* 1994. V. 66. № 12. P. 2527.