



Е. М. Рахманько
Ю. В. Матвейчук
И. В. Качанович

Роданидные комплексы металлов в экстракции и ионометрии

Е. М. Рахманько
Ю. В. Матвейчук
И. В. Качанович

Роданидные комплексы
металлов в экстракции
и ионометрии

УДК 546.3:542.61:543.554.6

Рахманько, Е. М.

Роданидные комплексы металлов в экстракции и ионометрии / Е. М. Рахманько, Ю. В. Матвейчук, И. В. Качанович. — Минск : БГУ, 2017. — 171 с. — ISBN 978-985-566-400-1.

Обобщены результаты исследований по анионообменной экстракции высшими четвертичными аммониевыми солями роданидных (тиоцианатных) комплексов металлов, а также по разработке и совершенствованию ионоселективных электродов, обратимых к роданидным комплексам металлов, выполненные на кафедре аналитической химии БГУ. Рассматриваются прикладные аспекты анионообменной экстракции и ионоселективных электродов.

Табл. 45. Ил. 51. Библиогр. : 233 назв.

*Печатается по решению
Редакционно-издательского совета
Белорусского государственного университета*

Рецензенты:
академик, доктор химических наук *В. С. Солдатов*;
доктор химических наук *В. Н. Яглов*

Ионообменные и экстракционные процессы играют огромную роль в современных технологиях выделения, разделения и очистки веществ в гидрометаллургии, ядерной энергетике, химической технологии, биотехнологии, переработке радиоактивных отходов и др., лежат в основе процессов межфазового катализа, переноса веществ через биологические и искусственные мембраны.

В аналитической химии процессы экстракции и ионного обмена являются основой разнообразных вариантов хроматографии, обуславливают закономерности функционирования мембранных ионоселективных электродов, широко используются в качестве общих простых и удобных методов пробоподготовки различных объектов анализа [1–3].

Исследования экстракционных равновесий на кафедре аналитической химии БГУ активно начались в 1960-е гг. под руководством члена-корреспондента АН СССР Г. Л. Старобинца. Первоначально изучалась экстракция физиологически активных аминов и основных красителей в виде ионных ассоциатов с анионами кислот; параллельно были начаты исследования по экстракции галогенидных, цианидных и, несколько позже, роданидных комплексов металлов.

Широкое использование галогенидных и цианидных комплексов металлов в ионометрии [4–12] и экстракции обусловлено их липофильностью. Липофильность комплексных ионов, образованных катионом металла с различными лигандами, напрямую зависит от липофильности лиганда, например $I^- > Br^- > Cl^-$ [3]. Если металл в различных валентных состояниях образует комплексы одного заряда с одними и теми же лигандами, то более липофильным будет комплекс, где степень окисления центрального атома и, соответственно, координационное число выше. Для изостерических комплексов различных металлов с одинаковыми лигандами комплекс с большим центральным атомом будет более липофильным, например $Au(CN)_2^- > Ag(CN)_2^-$.

Роданидные (псевдогалогенидные, тиоцианатные) комплексы металлов одними из первых стали применяться в фотометрическом и особенно в экстракционно-фотометрическом анализе металлов — железа, кобальта, висмута, молибдена, вольфрама, рения и др., а также для разделения и концентрирования металлов путем экстракции.

Интерес к роданидным комплексам вызван особенностями псевдогалогенидного роданид-иона, отличающими его от галогенид-ионов: большим размером, амбидентностью, высокой гидрофобностью и отрицательной гидратацией. Благодаря этим свойствам роданид-ион образует

прочные комплексы с гораздо большим числом металлов по сравнению с галогенид-ионами, которые лучше извлекаются с помощью органических растворителей из водного раствора, что позволяет создавать условия для экстракции большинства металлов [2; 4; 10] и серьезные предпосылки для использования роданидных комплексов металлов в ионометрии при разработке ионоселективных электродов (ИСЭ) [4; 13–15].

В то же время исследованию экстракции роданидных комплексов и применению их в ионометрии уделялось значительно меньшее внимание, что, видимо, связано с особенностями их строения и, как следствие, меньшей прогнозируемостью их извлечения по сравнению с экстракцией галогенидных или цианидных комплексов [4; 14; 16; 17].

Кроме того, проведенные на кафедре аналитической химии БГУ исследования показали, что коэффициенты распределения роданидных комплексов цинка в бинарных смесях переменного состава двух классов — алифатический спирт нормального строения и алифатический, или ароматический, углеводород, а также смеси алифатических спиртов с протоно-акцепторными веществами (эфир, нитробензол, метилгексилкетон), достаточно низкие. Более эффективно проходит экстракция роданидных комплексов цинка аминами, однако для таких экстракционных систем необходимо выдерживать узкий интервал pH, поскольку в щелочных и кислых средах экстракция вследствие гидролиза большинства металлов в первом случае либо протонирования аминного атома азота во втором случае резко уменьшается. Это ограничивает использование аминов в прикладных целях в аналитической химии.

Особый интерес в качестве экстрагентов роданидных комплексов металлов представляют высшие четвертичные аммониевые соли (ЧАС). Их уникальная способность сохранять обменные свойства в широком диапазоне pH (от сильноокислых до сильнощелочных растворов), устойчивость к воздействию агрессивных сред, температуры наряду с относительной простотой синтеза [18] и хорошей растворимостью в большинстве не смешивающихся с водой органических растворителей обусловили их широкое применение в различных областях химии и химической технологии. Они эффективно используются, в частности, в технологии переработки ядерного горючего, в качестве экстрагентов тяжелых металлов из промышленных стоков, аналитических реагентов для разделения, концентрирования, очистки и экстракционно-фотометрического определения металлов в виде анионных комплексов, а также в качестве электро-днoактивных компонентов мембран ИСЭ [3–55].

В частности, на кафедре аналитической химии БГУ были разработаны методики определения констант ионообменных равновесий, синтеза и очистки высших ЧАС, содержащих в молекуле четвертичный и третичный

атомы азота и хорошо растворимых в алифатических углеводородах, а также высших ЧАС с регулируемой стерической доступностью обменного центра и обладающих высокой липофильностью.

Наиболее полно изучена анионообменная экстракция четвертичными аммониевыми солями галогенидных (хлоридные, бромидные, иодидные) комплексов *p*- и *d*-металлов (висмут, свинец, кадмий, таллий, золото, ртуть, палладий, цинк, платина), а также цианидных комплексов золота (I) и серебра (I) [3; 4; 7–9; 11; 14; 17; 19–24; 26; 30; 32; 33; 36; 37].

Интерес к изучению экстракции роданидных комплексов, их применению в ионометрии был возобновлен аспирантами и работниками кафедры аналитической химии БГУ в начале 2000-х гг., в результате чего были защищены две кандидатские диссертации [31; 35; 39–55; 56–59].

Еще в ранних исследованиях [13; 16] была обнаружена высокая экстрагируемость высшими ЧАС роданидных комплексов цинка. Однако одним из факторов, сдерживающих широкое практическое применение ряда экстракционных реагентов в анализе, является токсичность и взрывоопасность применяемых органических растворителей (толуол, бензол, хлороформ). Часто это служит основанием для неприятия разработанных методик производственными лабораториями. Поэтому перспективным представляется переход к использованию инертных алифатических углеводородов, характеризующихся низкой токсичностью и летучестью, доступных и пожаробезопасных растворителей. Кроме того, поскольку роданидные комплексы металлов — высокогидрофобные анионы, их экстракция должна ухудшаться в присутствии сильно сольватирующих растворителей. С этой точки зрения алифатические углеводороды также весьма перспективные растворители ЧАС. Использование же традиционных ЧАС в таких системах невозможно из-за их чрезвычайно низкой растворимости в алифатических углеводородах. Использование амин-ЧАС в качестве анионообменников позволяет преодолеть ряд отмеченных недостатков традиционных экстракционных систем. Соли дидециламиноэтил- β -тридециламмония (ДДАЭ- β -ТДА) [14; 16; 29] хорошо растворимы в декане, додекане, октане, гексане и других высокоинертных растворителях, и их экстракционная способность по отношению к высокогидрофобным анионам при этом значительно выше по сравнению с растворами монофункциональных ЧАС в традиционных растворителях.

Как уже отмечалось, была обнаружена высокая экстрагируемость роданидных комплексов цинка высшими ЧАС. В связи с этим было важно изучить также поведение роданидных комплексов других металлов с целью выяснения их мешающего влияния на экстракцию роданидных комплексов цинка в аналитических целях. Кроме того, несмотря на многочисленные публикации, систематические исследования анионообменной

экстракции роданидных комплексов металлов четвертичными аммониевыми солями не проводились и не были обобщены в литературе.

Еще одна особенность экстракции роданидных комплексов связана со сложной природой роданид-иона как лиганда. Для объяснения влияния природы лиганда на экстрагируемость металлов четвертичными аммониевыми солями удачным оказался подход, связывающий коэффициенты распределения металла с устойчивостью соответствующих ацидокомплексов. Однако в случае цинка, кобальта и некоторых других металлов экстрагируемость их ацидокомплексов солями четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) нельзя объяснить с позиции различия устойчивости этих двух комплексов. Ранее было показано, что менее устойчивый роданидный комплекс цинка экстрагируется солями тетраоктиламмония (ТОА) лучше, чем более устойчивый роданидный комплекс кадмия. Обращение порядка экстрагируемости роданидных комплексов цинка и кадмия объяснено особенностью координации роданид-ионов с атомами металлов.

Для амбидентных лигандов [60] липофильность комплексов зависит от способа их координации с центральным атомом. В частности, очень высокая липофильность тетрароданоцинкат-ионов объясняется тем, что роданид-ион связан с цинком через азот (изотиоцианатный тип). Если этот лиганд связан с металлом через серу (тиоцианатный тип), что имеет место для роданидных комплексов большинства металлов, то такие комплексы имеют довольно низкую липофильность. Для тетрароданокобальтат-ионов имеет место двойственный характер связи металла с роданид-ионами в зависимости от концентрации последних, чем можно пользоваться для селективного определения цинка и кобальта при совместном присутствии.

Еще в 1980-е гг. Е. М. Рахманько было установлено, что использование в качестве экстрагентов растворов ЧАС с одним метильным или этильным радикалом (метилдидецилоктадециламмония и этилдиоктилоктадециламмония хлоридов) приводит к возрастанию константы обмена однозарядного катиона на небольшие двухзарядные катионы по сравнению с ЧАС с длинными углеводородными радикалами (тринонилоктадециламмония хлорид и др.). Поскольку роданидные комплексы цинка $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ или кобальта $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ обладают высокой экстракционной способностью, представляло интерес изучение экстракции цинка и кобальта из роданидных сред с помощью ЧАС с различным количеством метильных заместителей у четвертичного атома азота, а также ЧАС, содержащих по три длинноцепочечных алифатических радикала (октадецильные, нонильные, цетильные, лаурильные, бутильные, этильные и др.).

В монографии обобщены результаты исследований по анионообменной экстракции высшими ЧАС роданидных комплексов металлов, а также разработке и совершенствованию соответствующих ИСЭ, выполненных на кафедре аналитической химии БГУ с конца 1970-х гг. по настоящее время, а также проведен анализ литературных данных по экстракции роданидных комплексов металлов.

Введение написала Ю. В. Матвейчук, главу 1 — Ю. В. Матвейчук и И. В. Качанович, главу 2 — Е. М. Рахманько, Ю. В. Матвейчук, И. В. Качанович, главу 3 — Ю. В. Матвейчук, главу 4 — Е. М. Рахманько и Ю. В. Матвейчук, главу 5 — Е. М. Рахманько и И. В. Качанович, главу 6 и заключение — Ю. В. Матвейчук.

Монография предназначена специалистам в области аналитической, неорганической, радиационной химии, работникам научно-исследовательских лабораторий, а также студентам, аспирантам, магистрантам химических и химико-технологических специальностей.

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АЭС — атомно-эмиссионная спектрометрия
ААС — атомно-абсорбционная спектрометрия
1-БН — 1-бромнафталин
ДАМ — диантипирилметан
ДБФ — дибутилфталат
ДДАЭ-β-ТДА — катион дидециламиноэтил-β-тридециламмония
ДДФ — дидецилфталат
ДМО — катион *R'*-диметилоктиламмония
ДОМ — катион *R'*-диокилметиламмония
ДОФ — диоктилфталат
ИСЭ — ионоселективный электрод
НПО — нижний предел обнаружения
о-НФДЭ — о-нитрофенилдециловый эфир
ПВХ — поливинилхлорид
ПДК — предельно допустимая концентрация
ПЭГ — полиэтиленгликоль
ТБ — катион *R*-трибутиламмония
ТБА — катион тетрабутиламмония
ТБОДА — катион трибутилоктадециламмония
ТБФ — трибутилфосфат
ТДА — катион тетрадециламмония
ТЛ — катион *R*-трилауриламмония
ТМ — катион *R*-триметиламмония или *R'*-триметиламмония
ТНОДА — катион тринилоктадециламмония
ТО — катион *R'*-триокиламмония
ТОА — катион тетраокиламмония
ТОД — катион *R*-триоктадециламмония
ТЦ — катион *R*-трицетиламмония
ТЭ — катион *R*-триэтиламмония
1-ХН — 1-хлорнафталин
ЧАО — четвертичное аммониевое основание
ЧАС — четвертичная аммониевая соль
ЭАВ — электродноактивное вещество
R — радикал 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензил
R' — радикал 2,3,4-*трис*(додецилокси)бензил

Глава 1

КРАТКИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ ЭКСТРАКЦИИ РОДАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ И ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К КАТИОНАМ МЕТАЛЛОВ И РОДАНИД-ИОНАМ

1.1. ЭКСТРАКЦИЯ РОДАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ИНДИВИДУАЛЬНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ И ИХ СМЕСЯМИ

Теория экстракции роданидных комплексов сложна, особенно с точки зрения количественного описания равновесий. Последнее связано с тем, что экстракция этих веществ обычно проводится из многокомпонентных водных растворов с высокой концентрацией. Процессы, имеющие место в органической фазе, поддаются количественному описанию с еще большим трудом из-за отсутствия сведений об активности соединений в этой фазе, а иногда и о формах их существования. Единое описание затрудняется еще и тем, что комплексы экстрагируются по различным механизмам.

Извлечение элементов из роданидных сред во многом аналогично извлечению металлгалогенидных соединений. Однако имеются и существенные отличия, связанные с природой комплексов и свойствами роданистоводородной кислоты. Металлроданидные соединения значительно крупнее соответствующих соединений с галогенид-ионами, следовательно, они менее гидратированы и при прочих равных условиях экстрагируются лучше галогенидных.

При экстракции из кислых растворов в органическую фазу переходят, вероятно, комплексные металлроданидные кислоты. Роданистоводородная кислота экстрагируется достаточно хорошо, так что в результате введения минеральной кислоты в раствор роданида концентрация роданид-иона в водной фазе значительно снижается, и, как следствие, снижаются коэффициенты распределения металлов. Следовательно, в роданидных растворах допустимы лишь небольшие количества кислоты. С другой стороны, щелочные растворы мало пригодны из-за гидролиза многих металлов. Таким образом, оптимальной оказывается некая

средняя область кислотности, границы которой зависят от концентрации роданид-ионов, природы экстрагента, иона металла и других факторов.

Как уже отмечалось, сложная природа роданид-иона как лиганда обуславливает особенность экстракции роданидных комплексов металлов. Для объяснения влияния природы лиганда на экстрагируемость металлов высшими ЧАС удачным оказался подход, связывающий коэффициенты распределения металла с устойчивостью соответствующих ацидокомплексов. Однако в ряде случаев экстрагируемость ацидокомплексов металлов ЧАС нельзя объяснить с позиции различия устойчивости комплексов. Как было сказано ранее, менее устойчивый роданидный комплекс цинка экстрагируется солями ТОА лучше, чем более устойчивый роданидный комплекс кадмия [61]. Авторами работы было высказано предположение, что обращение порядка экстрагируемости роданидных комплексов цинка и кадмия вызвано особенностью координации роданид-ионов с ионами металлов. Влияние особенностей координации на экстракцию роданидных комплексов металлов солями ЧАО может быть объяснено на основании данных о распределении зарядов по поверхно-

0,09 -0,79 -0,31

сти роданид-иона: $S - C \equiv N$.

Координация по линии $Me - N$ приводит к более гидрофобной структуре ацидокомплекса, так как атом серы по сравнению с атомом азота несет меньший отрицательный заряд на большей поверхности [60]. Гидрофобная природа атома серы в роданидных комплексах цинка сильнее нарушает структуру воды, что обеспечивает лучшую экстрагируемость соответствующего ацидокомплекса.

Свойство роданид-ионов присоединяться к иону металла через атом азота или через атом серы в зависимости от природы металла и, видимо, условий среды расширяет возможности образования экстрагирующихся комплексов с большим числом металлов, но одновременно приводит к уменьшению избирательности.

Примером влияния структуры ацидокомплекса на его экстрагируемость может служить тот факт, что октаэдрическая конфигурация комплекса $Ni(SCN)_4(H_2O)_2^{2-}$ обуславливает его худшую экстрагируемость с помощью Aliquat 336 по сравнению с комплексом $Co(NCS)_4^{2-}$, для которого характерна тетраэдрическая структура. Введение в систему *n*-октиламина усиливает экстракцию никеля вследствие замещения воды в координационной сфере металла и повышения гидрофобности комплекса [62; 63].

Роданидные комплексы экстрагируются по различным механизмам. Не известно случаев экстракции молекулярных роданидов инертными растворителями. В работах [64–66] изучалась экстракция молекулярных

роданидов индия (III), галлия (III), железа (III), цинка, кадмия, никеля и кобальта высшими спиртами нормального строения (амиловый, гексиловый, гептиловый и октиловый), а также их бинарными смесями с неэкстрагентами (толуол и *n*-гептан) и «плохими» экстрагентами (амилацетат, этилбензоат, диэтилфталат, нитробензол).

Во всех изученных системах, в которых органическая фаза представляет собой бинарную смесь экстрагента (спирта) и неполярного разбавителя (алифатического или ароматического углеводорода), соблюдается линейная зависимость между логарифмом коэффициента распределения металла ($\lg K_d$) и межфазным поверхностным натяжением (σ) на границе вода — органическая фаза. Количественно эта зависимость описывается уравнением Улига

$$K_d = \exp \left(-\frac{4\pi R^2 N \sigma + \Delta E}{RT} \right), \quad (1.1)$$

где R — эффективный радиус распределяющихся частиц; N — число Авогадро; ΔE — суммарный коэффициент энергетического взаимодействия распределяющихся частиц с обеими фазами.

С изменением природы металла наклон прямых $\lg K_d - \sigma$ остается практически постоянным, но сильно изменяется отсекаемый на ординате отрезок. Следовательно, природа металла влияет главным образом на энергетическое слагаемое свободной энергии экстракции.

В работе [64] показано, что для аналогичных экстракционных систем в широкой области изменения концентрации экстрагента значения коэффициентов распределения K_d описываются уравнением

$$\lg K_d = \lg A + n \lg [S], \quad (1.2)$$

где A — константа; S — молярная концентрация экстрагента; n — число молекул экстрагента, сольватирующего комплекс.

Установлено, что во всех изученных бинарных системах для комплексов индия и галлия числа сольватации n колеблются в пределах 2,3–2,5 и остаются величиной практически постоянной. Следовательно, изменение величины K_d не обусловлено изменением характера сольватации комплексов.

В экстракционных системах типа спирт — полярный разбавитель (простые и сложные эфиры, кетоны, нитробензол) наблюдается четко выраженный синергетический эффект. Показано, что синергетический эффект наблюдается только в тех случаях, когда оба компонента в бинарной органической смеси способны вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с партнерами ионного ассоциата металл — лиганд. В работе

[66] синергетический эффект объяснен с точки зрения термодинамической выгоды экстракционного процесса различным характером изменения энтропийной и энтальпийной составляющих.

Экстракция роданидных комплексов Cr (III) различными растворителями изучена в работе [67]. Проведенные исследования показали, что Cr (III) экстрагируется из роданидных сред диэтиловым эфиром преимущественно в виде одноосновной комплексной кислоты, в меньшей степени экстрагируется нейтральное соединение. Также было показано, что в водном растворе Cr (III) образует следующие комплексные ионы или нейтральные молекулы: положительно заряженные – $\text{Cr}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ и $\text{Cr}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$, нейтральный – $\text{Cr}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ и отрицательно заряженные – *транс*- и *цис*- $\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$, $\text{Cr}(\text{SCN})_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ и $\text{Cr}(\text{SCN})_6^{3-}$, а в неводных растворах – $\text{Cr}(\text{SCN})_3$, $\text{Cr}(\text{SCN})_4^-$ и $\text{Cr}(\text{SCN})_6^{3-}$.

На основании полученных данных авторы делают вывод, что Cr (III) из растворов, содержащих роданид-ион, экстрагируется только органическими растворителями с активным атомом кислорода. Лучшим из изученных растворителей экстрагентом роданидных комплексов Cr (III) является трибутилфосфат (ТБФ). При экстракции роданидных комплексов Cr (III) для спиртов получены более высокие коэффициенты распределения, чем для сложных эфиров, в отличие от ряда Челинцева [68]. Кроме того, следует отметить, что экстракционная способность как спиртов, так и сложных эфиров уменьшается с увеличением числа атомов углерода в цепи. Простые эфиры дают минимальные коэффициенты распределения по сравнению со всеми рассмотренными кислородсодержащими растворителями. Практически не экстрагируют роданидные комплексы хрома бензол и хлороформ. Следовательно, по экстракционной способности роданидных комплексов Cr (III) растворители можно поставить в ряд: ТБФ > кетоны > спирты > сложные эфиры > простые эфиры.

При рассмотрении зависимости коэффициентов распределения от концентрации роданид-ионов в водной фазе получены кривые, обладающие ярко выраженным экстремумом, причем форма кривой не зависит от концентрации хрома в водной фазе. Оптимальная концентрация роданид-ионов в водной фазе составляет 1–3 г/л.

Для метилбутилкетона, ТБФ и бутилового спирта при концентрациях Cr (III) в водной фазе $1 \cdot 10^{-2}$ г/л коэффициенты распределения уменьшаются, что объясняется образованием полимерных форм хрома в водной фазе. Оптимальная область pH для экстракции роданидных комплексов Cr (III) составляет 1–3.

В работах [69; 70] изучена экстракция роданидных комплексов циркония и гафния. Установлено, что ацетофенон экстрагирует из серноокислых и солянокислых растворов роданиды Zr (IV) и Hf (IV), причем $D_{\text{Hf}} > D_{\text{Zr}}$.

Примеси железа и титана несколько снижают величину кажущихся факторов разделения Zr (IV) и Hf (IV), который в их отсутствие достигает 6. При экстракции роданидов из серноокислой среды D_{Hf} и D_{Zr} ниже, а фактор разделения выше, чем при экстракции в соответствующих условиях из солянокислых растворов.

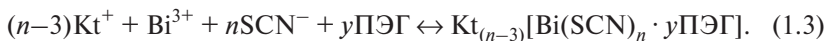
В монографии [71] описана экстракция цинка такими органическими основаниями, как ТБФ, триизооктиламин, диантипирилметан (ДАМ), пиридин. ТБФ экстрагирует цинк в виде комплекса $\text{Zn}(\text{An})_n \cdot 4\text{ТБФ}$ ($\text{An} - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-$). Возможна также экстракция цинка в виде $\text{H}_2[\text{Zn}(\text{NCS})_4] \cdot 4\text{ТБФ}$, при этом происходит его селективная экстракция по отношению к кадмию. ДАМ экстрагирует цинк как из хлоридных, так и из роданидных растворов. С помощью ДАМ можно отделить цинк от кадмия, висмута, сурьмы, ртути, олова, меди, если экстракцию проводить в иодидной системе, при этом цинк остается в водном растворе. При экстракции из хлоридных растворов цинк переходит в органическую фазу и отделяется от алюминия, свинца (II), титана (II), хрома (III), марганца (II), никеля, кобальта, магния, щелочных металлов и др. Описана также экстракция роданидов цинка изоамиловым спиртом, однако вместе с цинком в органическую фазу переходят железо (III), кобальт (II), медь, никель, кадмий.

Экстракция с помощью Суанех описана в работах [72; 73]: Суанех 272 в смеси с амином N 1923 использовали для экстракционного разделения цинка и кадмия, Суанех 925 — для разделения цинка и кобальта из сульфатно-тиоцианатных растворов.

Показана [74] возможность эффективного отделения следовых количеств цинка от кадмия в форме тиоцианатных комплексов с помощью твердофазной экстракции полиуретанами. Разделение цинка и кадмия достигается при $\text{pH} = 3,0 \pm 0,5$ и концентрации $0,15\text{--}0,20$ моль/л SCN^- . Кроме кадмия отделяются от цинка кальций, барий, стронций, марганец (II), алюминий, никель (II) и железо (II). Железо (III), медь (II) и кобальт (II) экстрагируются вместе с цинком. Для отделения железа (III) используется его восстановление аскорбиновой кислотой, маскировку меди и кобальта проводят цитрат-ионами. Такие анионы, как нитраты, хлориды, сульфаты, ацетаты, тиосульфаты, тартраты, оксалаты, фториды, цитраты и карбонаты, не оказывают влияния на экстракцию цинка. Предложенный способ экстракции может быть использован в качестве пробоподготовки к определению цинка в кадмии с помощью спектрофотометрического реагента — 4-(2-пиридилазо)-резорцина.

Авторы [75] использовали систему ПЭГ(полиэтиленгликоль)-1500 — $\text{KNCS}-\text{H}_2\text{O}$ для экстракции и последующего фотометрического определения висмута (III). В водных растворах образуются ионы $\text{Bi}(\text{SCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$,

$\text{Bi}(\text{SCN})_5\text{H}_2\text{O}^{2-}$, $\text{Bi}(\text{SCN})_6^{3-}$, из которых наиболее устойчив $\text{Bi}(\text{SCN})_6^{3-}$. ПЭГ-1500 извлекает тиоцианатные комплексы висмута (III) состава $\text{Bi}(\text{SCN})_6^{3-}$ и $\text{Bi}(\text{SCN})_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ на 98–99 %, при этом возможно отделение висмута (III) от тиоцианатных комплексов кальция, магния, алюминия, сурьмы (III) и др. Процесс комплексообразования и экстракции тиоцианатных комплексов висмута (III) можно представить в общем виде:



Вместе с висмутом (III) в органическую фазу экстрагируются Co (II), Cr (III), V (IV), Ni (II), которые не мешают его спектрофотометрическому определению. Определению висмута (III) мешают олово (II), медь, титан (IV). В органическую фазу также переходит железо (III), которое маскируют добавлением аскорбиновой кислоты.

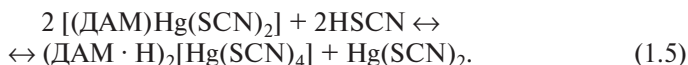
Ионы металлов легко извлекаются при повышенной температуре из водных растворов расплавами органических соединений [76]. Исследовано [77] влияние концентрации неорганической кислоты НХ на экстракцию ионов кадмия и цинка. Кадмий извлекается более чем на 90 % в интервале 0,1–0,6 моль/л H_2SO_4 , в присутствии 0,2 моль/л HCl – на 92 %. Извлечение цинка эффективнее извлечения кадмия и составляет 98 % в интервале 0,1–0,8 моль/л H_2SO_4 или 0,25–0,75 моль/л H_3PO_4 . В присутствии 0,1 моль/л HCl цинк извлекается на 94 %. Полученные данные о различиях в экстракции цинка и кадмия согласуются с константами нестойкости их тиоцианатных комплексов ($pK(\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}) = 3,02$; $pK(\text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-}) = 2,91$ [78]).

Исследование экстракции цинка и кадмия в зависимости от концентрации тиоцианат-ионов свидетельствует о том, что с ростом концентрации последних увеличивается степень экстракции обоих катионов, т. е. экстракционная способность системы ДАМ – БК (бензойная кислота) – НХ – H_2O повышается. Так, для количественной экстракции цинка необходим 12-кратный избыток тиоцианат-ионов, а для максимальной экстракции кадмия (более 97 %) – 20-кратный избыток. Однако следует отметить, что при концентрации SCN^- более 0,3 моль/л расплав начинает кристаллизоваться, при этом степень экстракции ионов металлов снижается до 70–80 %, что связано со сверхстехиометрической экстракцией тиоциановодородной кислоты HSCN , которая конкурирует с извлекаемыми катионами за реагент [77].

Состав извлекаемых комплексных соединений определяли билогарифмическим методом. Определены соотношения ДАМ : Me^{2+} и SCN^- : Me^{2+} , которые оказались равными соответственно 2 : 1 и 4 : 1. Таким образом, в расплав ионы кадмия и цинка извлекаются в виде ацидокомплексов состава $(\text{ДАМ} \cdot \text{H})_2[\text{Cd}(\text{SCN})_4]$ и $(\text{ДАМ} \cdot \text{H})_2[\text{Zn}(\text{NCS})_4]$ [77].

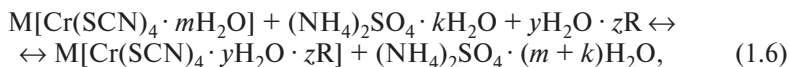
Изучено межфазное распределение катионов цинка, кадмия, железа (III), кобальта в системе вода — ДАМ — нафталин-2-сульфокислота — тиоцианат аммония. Экстракция тиоцианатных комплексов реализуется по анионообменному механизму. Введение тиоцианата аммония до концентрации 0,5 моль/л существенно увеличивает извлечение элементов, при этом экстракция железа (III) достигает более 99 %, кобальта — 94 %, цинка — 93 %. Максимальная степень извлечения кадмия — 71 % [79].

В работе [80] приведены сведения об экстракции ионов ртути (II) из тиоцианатных растворов расплавами смесей гомологов диантипирилметана и БК. Механизм экстракции ртути (II) ДАМ можно описать следующими уравнениями:



Соединение (1.4) — это комплекс внедрения, образующийся при концентрации 0,02–0,1 моль/л SCN^- ; соединение (1.5) — ионный ассоциат, образующийся при концентрации более 0,1 моль/л SCN^- . При концентрации 0,02–0,1 моль/л SCN^- достигается практически полное (на 95–96 %) извлечение ртути (II) [80].

Эффективно проведение экстракции тиоцианатных комплексов Cr (III) (на 91–98 %) этиловым, изопропиловым спиртами, ПЭГ-1500 в присутствии сульфата аммония, нитрата или хлорида натрия при pH = 1. При pH < 1 за счет экстракции роданистоводородной кислоты степень извлечения Cr (III) снижается, при pH > 6 уменьшение экстракции обусловлено гидролизом соединений Cr (III). Концентрация SCN^- практически не влияет на степень извлечения в диапазоне от 0,13–10 моль/л [81]. Экстракционная способность водорастворимых спиртов выше, чем бутилового и изоамилового спиртов [82], и сопоставима с таковой для ТБФ, метилизобутилкетона, циклогексанона. Экстракцию тиоцианатных комплексов Cr (III) можно представить следующим образом:



где М — NH_4^+ , H^+ , K^+ ; R — этиловый, изопропиловый спирт, ПЭГ.

В фазу ПЭГ экстрагируется комплексный ион $\text{Cr}(\text{SCN})_4^-$, но при концентрации лиганда 0,28–0,75 моль/л экстрагируются ионы $\text{Cr}(\text{SCN})_5^{2-}$ и $\text{Cr}(\text{SCN})_6^{3-}$. Хром можно отделить от элементов (алюминий, скандий (III), магний, кальций и др.), образующих высокочargedные сульфатные комплексные ионы типа $\text{Sc}(\text{SO}_4)_3^{3-}$. Вместе с хромом в органическую фазу

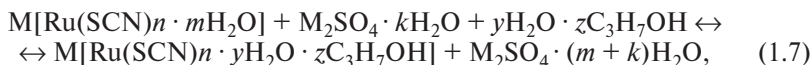
практически полностью извлекаются V (V, IV), Co (II), Bi (III), Ti (IV), но они не мешают последующему фотометрическому определению Cr (III) с тиоцианат-ионами [81].

Проведено систематическое исследование [83] экстракции металлов в системе ПЭГ 2000 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O , содержащей роданид, иодид, бромид или хлорид аммония и серную кислоту. Показано, что раствор полимера обладает высокой эффективностью как экстрагент для ряда металлов. В рассматриваемой системе Au (III) извлекается из 0,01–1,0 моль/л раствора HCl с коэффициентами распределения более 100. Наиболее эффективно извлекаются иодидные комплексы. Так, наблюдается количественная экстракция Tl (III) и Bi (III) в диапазоне концентраций 0,1–2,5 моль/л NH_4I и 1,0–2,7 моль/л H_2SO_4 . Из раствора 2,5 моль/л NH_4I и 2,7 моль/л H_2SO_4 с коэффициентами распределения больше 100 извлекаются также In (III) и Sb (III); для Cu (I), Cd и Zn значения D в этих условиях превышают 10.

Степень извлечения роданидного комплекса Cu (II) в виде комплексной кислоты при использовании метилизобутилкетона и изоамилового спирта не превышает соответственно 72 и 22 %. Если же в качестве экстрагента выступает раствор ПЭГ, значения коэффициентов распределения Cu (II) на порядок превышают значения D при экстракции таким эффективным экстрагентом, как ТБФ, и на четыре порядка значения D при экстракции 3-диизопропиловым эфиром, который можно рассматривать как мономерный аналог ПЭГ. Экстракт в рассматриваемой системе представляет собой раствор $\text{Cu(II)}-\text{NH}_4\text{SCN}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{ПЭГ}-\text{H}_2\text{O}$, в фазу которого Cu (II) переходит в виде тетрароданидного комплекса, гидратированного двумя молекулами воды, которая не препятствует количественному извлечению комплекса в фазу ПЭГ [83].

Проведены эксперименты [84] по экстракции роданидных комплексов Ru (III) и Rh (III) в расслаивающихся водных системах. Высокозарядные хлоридные комплексы Ro (III) и Rh (III) не извлекаются водорастворимыми экстрагентами в оптимальных условиях их образования в водной фазе. Замена хлорид-ионов на роданид-ионы приводит к образованию в водной фазе разнозарядных анионных комплексов и способствует извлечению их водорастворимыми экстрагентами [85]. Исследования проводили в присутствии высаливателя сульфата аммония, выбор которого обусловлен устойчивостью ацидокомплексов платиновых металлов в ряду лигандов $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^-$. Экстракцию роданидных комплексов Ru (III) проводили при $\text{pH} = 2$ и $C(\text{SCN}^-) = 0,4$ моль/л. Роданидные комплексы Ru (III) и Rh (III) экстрагируются этиловым, изопропиловым спиртами, ацетоном, полиэтиленгликолем на 99–100 %. Быстрое и четкое разделение фаз происходит при концентрации 1,3–3,2 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и соотношении водной и органической фаз 3 : 1 для Ru (III), для Rh (III) – 2 : 1.

Установлено [84], что экстракционное равновесие достигается для высокозарядного ацидокомплекса $[\text{Ru}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Из концентрированных растворов роданид-ионов 5–10 моль/л Ru (III) не извлекается в отличие от роданидных комплексов Zn и Pd (II), образующих в водных растворах одно- и двухзарядные комплексные ионы $\text{Zn}(\text{NCS})_3^-$, $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$, $\text{Pd}(\text{SCN})_4^{2-}$. Это является основой для экстракционного разделения роданидных комплексов металлов. Экстракция роданидного комплекса Ru (III) изопропиловым спиртом в общем виде описывается уравнением



где M – NH_4^+ , H^+ .

В спектрах поглощения экстрактов наблюдается максимум поглощения при $\lambda = 585$ нм, характерный для иона $\text{Ru}(\text{SCN})_4^-$. Значение константы экстракции ассоциата составляет $\lg K_{\text{ex}} = 2,96 \pm 0,12$. В изученных условиях не извлекаются Pt (II), Sc (III), Ce (III), Zr (IV), Hf (IV) и другие соединения металлов, образующие малоустойчивые роданидные комплексы или высокозарядные сульфатные ацидокомплексы $\text{Sc}(\text{SO}_4)_3^{3-}$, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_4^{4-}$. Родий (III) извлекается на 10 %, палладий (II) экстрагируется практически полностью, но они не мешают дальнейшему экстракционно-фотометрическому определению Ru (III). Мешающее влияние Fe (III) устраняется добавлением фторида натрия.

1.2. ЭКСТРАКЦИЯ РОДАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ СОЛЯМИ АМИНОВ

Большой интерес представляет экстракция роданидных комплексов металлов аминами и ЧАС, поскольку, как уже отмечалось, эти экстракционные системы имеют ряд преимуществ по сравнению с другими экстракционными системами.

В работе [86] изучена экстракция Zn, Fe (III), Co (II), Ni (II) из водных растворов хлорид-, роданид-, бромид-, сульфат- и ацетат-ионов *n*-додециламином в хлороформе. Установлено, что при оптимальных условиях экстракции (концентрация адденда 0,5 н, pH = 5,5) коэффициент распределения металлов из растворов солей с различными анионами уменьшается в ряду $\text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^-$.

При прочих равных условиях способность к экстракции изученных металлов различна. Экстракция из роданидных растворов в кислой среде падает в ряду $\text{Zn} > \text{Fe (III)} > \text{Ni (II)} > \text{Co (II)}$, причем степени извлечения никеля и кобальта различаются незначительно.

Для экстракции Co (II) использовали $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствор *n*-дециламина, так как экстракция с помощью раствора с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л практически не идет. При экстракции роданидных комплексов из слабокислых растворов (рН = 3,5) коэффициент распределения также уменьшается от Zn к Ni (II) и далее к Co: $D_{Zn} = 0,70$, $D_{Ni} = 0,30$, $D_{Co} = 0,05$. Однако в этом случае величины экстракции для Zn и Ni (II) различаются в меньшей степени, чем при экстракции из сильнокислых растворов, а Co (II), напротив, экстрагируется гораздо хуже Ni (II). По мнению авторов, такая закономерность подтверждает предположение о том, что в средах, близких к нейтральным, наряду с экстракцией по ионообменному механизму может происходить внедрение амина в координационную сферу ацидокомплекса.

В работе [87] изучена экстракция галлия из роданидных растворов триоктиламином. Установлено, что независимо от концентрации роданид-ионов в водной фазе состав экстрагирующегося комплекса может быть выражен формулой $[R_3NH]_2Ga(SCN)_5$. В широкой области рН коэффициент распределения галлия меняется незначительно. Анализ графической зависимости $\lg K_d = f(\lg [SCN^-])$ показывает, что в области низких концентраций роданид-ионов (до 0,2 моль/л) возможно протекание независимо друг от друга других реакций, приводящих к образованию экстрагируемого комплекса:



При концентрациях роданид-ионов 0,2–8 моль/л образование экстрагируемого комплекса протекает по уравнению (1.8).

В работе [88] изучена экстракция роданидных комплексов кобальта различными органическими основаниями. Из органических оснований были рассмотрены ДАМ, антипирин (АП), пирамидон (ПИР), дифенилгуанидин (ДФГ), *n*-пропиламин (ПА), β -нафтиламин (НА), триэтиламин (ТЭА), трибутиламин (ТБА), триамиламин (ТАА), пиридин (ПИ) и хинолин (ХИН). Из используемых органических оснований первичные амины — ПА и НА — не образуют экстрагирующиеся хлороформом соединения с тетрароданидным комплексом кобальта. В случае ТА, ПИР и ПИ происходит только частичная экстракция, ТБА и ТАА, являясь достаточно сильными основаниями с большим молекулярным весом, извлекают $Co(NCS)_4^{2-}$, начиная с рН 7–8, а более слабые основания АП, ПИР, ДАМ — при рН 3–7. Несколько отличаются системы с ДФГ и ХИН. При переходе от кислых сред к слабощелочным наблюдается изменение цвета экстрактов и новый рост интенсивности их окраски, что позволя-

ет предполагать образование соединений со смешанной координационной сферой общей формулы $\text{Co}(\text{Am})_2(\text{SCN})_2$. При использовании ТБА и ТАА извлекаются их комплексы с тетраданидом кобальта во всем диапазоне кислотности.

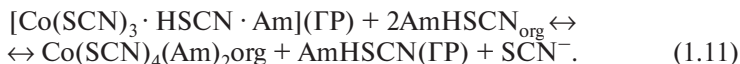
По степени экстрагируемости хлороформом исследуемых комплексов в зависимости от используемых оснований можно представить следующий убывающий ряд: ДАМ > АП > ДФГ > ТАА > ТБА > ТБЗА > ХИН.

На основании анализа билогарифмической зависимости $\lg \frac{D_x}{D_0 - D_x}$ — $\lg[\text{NH}_4\text{SCN}]$ сделано заключение, что кобальт извлекается хлороформом главным образом в виде комплексных солей общей формулы $(\text{AmH}_2)_2\text{Co}(\text{NCS})_4$. В системах с АП и ТБЗА извлекаются соответственно соединения $((\text{АП})_2\text{H})_2\text{Co}(\text{NCS})_4$ и $(\text{ТБЗАН})_2\text{Co}(\text{NCS})_4$, ТБЗАНHSCN .

Количественное изучение экстракции роданида скандия 0,75 моль/л хлороформными растворами производных пиридина из 3,65 моль/л роданидных сред показало, что наиболее эффективными экстрагентами являются коллидин и 2-метил-5-этилпиридин [89], которые количественно экстрагируют скандий в широком интервале рН. Для пиридина, α - и β -пиколинов, являющихся более слабыми основаниями, наблюдается узкая область рН экстракции Sc (III), и она значительно смещена в щелочную область, причем степень экстракции пиколинами равна 35–50 %, а пиридином — 7 %, с увеличением концентрации пиридина до 1,2 моль/л экстракция возрастает до 50 %. Очень интересно ведут себя пиколины. Кривые экстракции имеют минимум при рН 2–3, при рН < 1,0 наблюдается образование третьей жидкой фазы, в которой содержится практически весь скандий. Для коллидина и 2-метил-5-этилпиридина характерно при рН < 0,4 образование осадка на границе раздела фаз. Экстракция сопровождается резким изменением рН водной фазы до и после экстракции, что объясняется извлечением значительных количеств HSCN.

В работе [90] методом растущей капли в интервале температур 25–35 °С исследована кинетика экстракции 0,023–0,061 моль/л $\text{Co}(\text{SCN})_2$ из 0,508–1,7 моль/л водных растворов SCN^- при рН = 0,9–1,3 с использованием 0,04–0,08 моль/л растворов первичного амина N 1923 (Am) в керосине. Установлено линейное увеличение скорости реакции экстракции с ростом концентрации Co^{2+} и SCN^- в водной фазе, температуры и концентрации амина в органической фазе в отсутствие влияния рН среды. Определяющей стадией процесса являются реакции, протекающие на границе раздела органической и водной фаз:





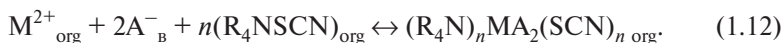
Изучена экстракция роданидных комплексов Fe (III) и Bi (III) 0,1 моль/л раствором фракции первичных алкиламинов $\text{C}_{10} - \text{C}_{12}$ в хлороформе из хлорнокислых растворов [91]. В оптимальных условиях изучено также влияние структуры различных экстрагентов на экстракцию роданидных комплексов названных металлов. Установлено, что наиболее перспективными из рассмотренных экстрагентов являются первичные алкиламины $\text{C}_{10} - \text{C}_{12}$. Наибольшей устойчивостью и интенсивностью окраски обладает координационно насыщенный комплекс $\text{Bi}(\text{SCN})_6^{3-}$, образующийся при избытке SCN^- -ионов. Для роданидных комплексов Fe (III) равновесие сдвинуто в сторону образования $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$.

Количественно изучена экстракция тяжелых металлов изобутилдiantiпирилметаном в хлороформе и дихлорэтано из кислых растворов, содержащих SCN^- -ионы [92]. Полученные результаты позволили расположить элементы в «роданидный» ряд (в порядке уменьшения экстрагируемости): $\text{Sn (II)} > \text{Sn (IV)} > \text{Zn (II)} > \text{Co (II)} > \text{Mo (VI)} > \text{W (VI)} > \text{Ga (III)} > \text{Fe (III)} > \text{In (III)} > \text{Ti (IV)}, \text{Hf (IV)}, \text{Zr (IV)}, \text{Th (IV)}, \text{Hg (II)}, \text{U (VI)}, \text{Sb (III)}, \text{Bi (III)} > \text{Sc (III)} > \text{V (IV)} > \text{Cd (II)} > \text{Mn (II)}$.

В работе [93] представлены результаты по экстракции бериллия из роданидных растворов органическими растворителями в присутствии аминов. Авторы отмечают, что поскольку О-содержащие растворители входят в состав экстрагирующегося комплекса, экстрагируемость зависит от реакционной способности атома кислорода. Возможно повышение реакционной способности при переходе от карбоксильной (сложные эфиры) к карбонильной группе (кетоны), что объясняет больший процент экстракции бериллия метилизобутилкетон (83,3 %) в сравнении с амил-ацетатом (47,2 %). Экстракция спиртами в присутствии аминов происходит хуже. Было найдено, что экстракция из растворов, не содержащих SCN^- -ионов, но содержащих эквивалентное количество Cl^- , Br^- , I^- и NO_3^- -ионов, не происходит.

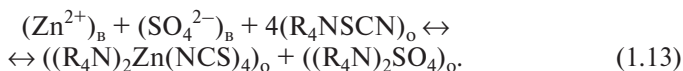
Исследовано распределение роданидных комплексов Cd (II), Fe (III), Co (II), Zn в двухфазной водной системе с *n*-бутоксизтанолом [94]. Установлено, что величины распределения α для аминов растут в последовательности $\text{EtH}_2\text{N} < \text{PrH}_2\text{N} < \text{BuH}_2\text{N}$. Извлечение катионов металлов при температуре 70 °С и pH 1,7 увеличивается в последовательности Cd^{2+} (около 40 %) $< \text{Fe}^{3+}$ (около 60 %) $< \text{Co}^{2+}$ (около 70 %) $< \text{Zn}^{2+}$ (около 90 %). Извлечение уменьшается с увеличением pH раствора.

В работе [95] исследовался механизм экстракции неорганических солей Co (II), Cu (II), Zn и Cd растворами роданида триалкилбензиламмония в толуоле ($\text{C}_7 - \text{C}_9$). Процесс экстракции протекает по уравнению



Установлено, что хлориды и нитраты экстрагируются с образованием в органической фазе смешанных ацидокомплексов строения $[M(\text{SCN})\text{Cl}_2]^{-}$ и $[M(\text{SCN})_2(\text{NO}_3)_2]^{2-}$. Определен следующий ряд экстрагируемости солей ТАБАР: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 > \text{ZnCl}_2 > \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 > \text{Co}(\text{NO}_3)_2 > \text{CdCl}_2 > \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 > \text{CuCl}_2 > \text{CoCl}_2 > \text{ZnSO}_4 > \text{CuSO}_4 > \text{CoSO}_4 > \text{CdSO}_4$. При увеличении кислотности водной фазы наблюдается резкое увеличение экстрагируемости ионов SCN^{-} роданидной солью ЧАО. Экстракция избыточного роданида (сверх стехиометрии обмена) объясняется образованием анионов $\text{H}(\text{SCN})_2^{-}$.

Однако, как отмечают авторы работы [95], расчеты стехиометрических коэффициентов в уравнении (1.12), проведенные для 0,2 моль/л раствора экстрагента в толуоле, некорректны ввиду неидеальности органической фазы. Проведенные исследования экстракции цинка из нейтральных сульфатных сред раствором тетраоктиламмония (0,1 моль/л) с использованием разбавителя дихлорэтана показали, что механизм экстракции цинка из сульфатных растворов соответствует уравнению



В работе [96] изучена экстракция солей Co (II), Zn, Mn (II), Cu (II), Ni (II), Mg. В качестве экстрагентов использовались тетраоктиламмоний роданид (ТОАР), триалкилбензиламмоний роданид (ТАБАР) ($\text{C}_9 - \text{C}_7$) и алкилтиуронийроданид (АТР) ($\text{C}_{10} - \text{C}_{16}$). Установлено, что из роданидных сред (0,2 моль/л KNCS) 0,2 моль/л ТАБАР в бензоле экстрагирует металлы в виде комплексов MA_4^{2-} . Увеличение концентрации роданид-ионов от 0,04 до 0,6 моль/л приводит к уменьшению экстракции цинка и увеличению экстракции марганца. При $\text{pH} \approx 6$ установлен следующий ряд экстрагируемости: $\text{Zn} > \text{Co (II)} > \text{Cu (II)} > \text{Mn (II)} > \text{Ni (II)} > \text{Mg}$, причем Zn, Co (II) и Cu (II) экстрагируются полностью ($K_p > 300$), а Ni (II) и Mg практически не экстрагируются.

Из сульфатных сред ТАБАР частично экстрагирует медь и кобальт, не экстрагирует Ni (II), Mn (II) и Mg; АТР медленно экстрагирует медь. Экстракция Co (II) и Zn сильно зависит от pH: при pH 3,5–6 экстрагируются слабо, а при $\text{pH} < 3$ экстрагируемость резко увеличивается и K_{ex} не зависит от pH. Это явление объясняется образованием формы $\text{R}_4\text{NH}\text{SO}_4$. Варьируя концентрацию SCN^{-} -иона и pH раствора, можно отделить Zn, Mn (II), Co (II), Cu (II) от Ni (II) и Mg, а из сульфатных растворов выделить Zn, Cu (II), Co (II).

Данные по экстракции роданидных комплексов металлов аминами и солями ЧАО можно найти в монографии [2], справочнике [97].

Преимущества экстракции металлов из роданидных сред по сравнению с другими экстракционными системами позволяют считать перспективным и в дальнейшем это направление исследований. Применение традиционных экстрагентов, обладающих, как уже отмечалось, рядом недостатков, в большинстве случаев требует еще и высоких концентраций роданид-ионов в водной фазе, что может удорожить анализ. В этом плане перспективно использование в качестве анионообменников солей ЧАО.

1.3. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЭКСТРАКЦИЮ АЦИДОКОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ СОЛЯМИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ

Большое внимание исследователей привлекает изучение влияния природы растворителя на экстракцию ацидокомплексов металлов. Этому вопросу посвящены работы [98; 99]. Первоначально влияние растворителя на экстракцию связывалось с его физико-химическими свойствами — дипольным моментом, диэлектрической проницаемостью и параметрами растворимости. Однако такие представления не получили развития, так как не могли объяснить ряд экспериментальных фактов.

Наибольшее распространение получил подход, связывающий экстрагируемость аниона с сольватирующими свойствами растворителя. Поскольку для высших ЧАС сольватация катиона не характерна, то основной вклад в экстракцию вносит сольватация анионной части ионного ассоциата. Описание анионообменной экстракции солями ЧАО было предложено Л. М. Гиндиным [98; 100]. При исследовании ионного обмена однозарядных анионов некоторых органических и минеральных кислот в экстракционной системе с тетраоксиламмонием было показано, что константа равновесия междуфазного обмена определяется изменением свободной энергии в соответствии с уравнением

$$\ln K_{\text{обм. Аст}}^{A_i} = \Delta G_{\text{ex}} / RT, \quad (1.14)$$

где ΔG_{ex} обусловлено затратой энергии на пересольватацию ионов при межфазном переходе и энергией ассоциации ионов в органической фазе.

Поскольку энергия ассоциации пренебрежимо мала по сравнению с энергией пересольватации, а последняя пропорциональна энергии гидратации анионов $\Delta G_{\text{сол}} \approx K \Delta G_{\text{г}}$, то справедливы вытекающие из предложенного В. С. Шмидтом [101] принципа линейного соотношения энергий (ЛСЭ) уравнения

$$\begin{aligned} \left(\Delta G_{A_{\text{ст}}}^{A_i} \right)_{\text{ex}} &= d \left(\Delta G_{\Gamma}^{A_i} - \Delta G_{\Gamma}^{A_i^-} \right), \\ \lg K_{A_{\text{ст}}}^{A_i^-} &= d' \left(\Delta G_{\Gamma}^{A_i^-} - \Delta G_{\Gamma}^{A_{\text{ст}}} \right), \end{aligned} \quad (1.15)$$

где $\left(\Delta G_{A_{\text{ст}}}^{A_i} \right)_{\text{ex}}$ — свободная энергия обмена аниона A_i на стандартный анион $A_{\text{ст}}$ в каком-либо растворителе; $\Delta G_{\Gamma}^{A_i(A_{\text{ст}})}$ — энергия гидратации стандартного и обменивающегося ионов; $\lg K_{A_{\text{ст}}}^{A_i}$ — логарифм константы обмена; d и d' — коэффициенты, зависящие от природы растворителя и не зависящие от природы аниона.

Однако принцип ЛСЭ малопригоден в случае экстракции дифильных анионов. Это объясняется отсутствием учета неравномерности распределения заряда по поверхности анионов, что оказывает существенное влияние на экстрагируемость [101–104].

Для объяснения особенностей поведения дифильных анионов было предложено раздельное применение принципа ЛСЭ к ионогенным и гидрофобным участкам ионов [104]. При этом количественно связь между экстрагируемостью и энергией гидратации может быть выражена уравнениями

$$\begin{aligned} \left(\Delta G_{A_{\text{ст}}}^{A_i} \right)_{\text{ex}} &= d \left(\Delta G_{\Gamma}^{\text{ион}} - \Delta G_{\Gamma}^{A_{\text{ст}}} \right) + \sum I_{\text{ex}}^i, \\ \lg K_{A_{\text{ст}}}^{A_i} &= d' \left(\Delta G_{\Gamma}^{\text{ион}} - \Delta G_{\Gamma}^{A_{\text{ст}}} \right) + d_{\text{CH}_2} \sum I_{\Gamma}^i, \end{aligned} \quad (1.16)$$

где $\Delta G_{\Gamma}^{\text{ион}}$ — вклад ионогенной группы в свободную энергию гидратации; I_{Γ}^i и I_{ex}^i — вклад гидрофобной группы (чаще — CH_2 —) в свободную энергию гидратации и анионообменной экстракции соответственно.

Выявленные закономерности справедливы также для экстракции солями ЧАО ацидокомплексов металлов. В работе [105] показано, что ΔG_{Γ} лиганда определяет эффект экстракции металла пеларгонатом ТАБА. С возрастанием энергии гидратации лиганда экстрагируемость металла уменьшается. Извлечение Co и Ni из сред с различными анионами возрастает в ряду $\text{SCN}^- < \text{I}^- < \text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{F}^-$, что соответствует увеличению энергий гидратации анионов в этом ряду. В работе [106] отмечено, что экстрагируемость ацидокомплексов Pd (II), Pt (II) и Pt (IV) в присутствии избытка лигандов возрастает с уменьшением их энергии гидратации. Там же для галогенидных комплексов Ir (IV), где $\text{Hal} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , была выявлена корреляция между $K_{\text{обм.А}}^{\text{IrHal}_6^{2-}}$ и ΔG лиганда.

Растворитель по-разному сольватирует анионные части анионообменника в разных формах и тем самым может влиять на анионообменные равновесия. Влияние этого типа сольватации на экстракцию может

быть рассмотрено на основании представлений о солях оние-вых оснований как нуклеофильных реагентах. ЧАС, обладая нуклеофильными свойствами, может сольватироваться электрофильными разбавителями вследствие образования донорно-акцепторных связей.

Наибольшей сольватирующей способностью обладают растворители, в состав которых входят электроположительные атомы водорода (кислоты, хлороформ, спирты), способные образовывать с нуклеофильными анионами солей ЧАС прочные Н-связи. Наиболее сильно «кислыми» растворителями сольватируются небольшие по размеру анионы, характеризующиеся высокой плотностью заряда, либо анионы с локализованным на каком-либо атоме или функциональной группе зарядом.

Ацидокомплексы металлов ($\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$, PtCl_6^{2-} , CdI_4^{2-} , CdBr_4^{2-} , CdCl_4^{2-} и др.), как правило, гидрофобные анионы. Их экстракция солями ЧАО в форме менее гидрофобного аниона-лиганда чаще всего ухудшается в присутствии сильно сольватирующих растворителей (октанол, хлороформ) и улучшается при использовании инертных или основных растворителей (октан, декан, четыреххлористый углерод, нитробензол) [107; 108].

Сделанные выводы подтверждаются экспериментальным материалом [109–111]. Характер влияния природы растворителя для большинства обменов хорошо согласуется с уравнениями (1.15), (1.16). В теоретически абсолютно инертном растворителе ЧАС значение $d' \rightarrow 1$ и экстрагируемость аниона зависят лишь от состояния ионов в водном растворе. Такой растворитель оказывает максимальное дифференцирующее действие на экстракцию. Нивелирующее действие оказывают растворители с минимальным значением d' , которое характеризует растворители с ярко выраженной сольватирующей способностью (спирты, хлороформ).

Эмпирические зависимости для количественного расчета влияния различных растворителей на экстракцию приведены в работе [112]. В основу расчета положено предположение о соблюдении линейных соотношений между свободными энергиями серии реакций экстракции и использовании различных разбавителей. Изменение констант равновесия реакций при изменении разбавителя предложено оценивать в соответствии с уравнением

$$\lg K = \lg K_0 + aAD, \quad (1.17)$$

где K_0 — константа равновесия для эталонного разбавителя; A , D — универсальные константы, характерные для каждого разбавителя и не зависящие от типа экстракционной системы; a — постоянная для данной системы.

Данный подход позволяет лишь качественно прогнозировать поведение экстракционной системы при изменении природы растворителя.

В приведенных работах основное внимание уделяется группировкам доноров и акцепторов электронов. В то же время, как отмечает И. А. Шевчук [113], конформационное состояние радикалов и растворителя, а в связи с этим и конформационная совместимость молекул растворителя, экстрагента и экстрагируемого соединения имеет не меньшее значение. Так, известно, что при экстракции ассоциатов катиона кристаллического фиолетового с ацидокомплексами (например, KFSbCl_6) эффективность растворителей растет в ряду *n*-ксилол — толуол — бензол. Совместимости молекул *n*-ксилола и толуола с бензольными кольцами кристаллического фиолетового, по-видимому, мешают метильные группы.

Л. М. Гиндиным [98; 100] было показано, что чем слабее диссоциация экстрагируемого комплекса в данном растворителе, тем выше эффективность процесса экстракции.

Учет всех приведенных факторов при выборе того или иного растворителя представляет в настоящее время трудную задачу. Знание закономерностей влияния природы растворителя на анионообменный процесс позволяет управлять его эффективностью и избирательностью.

1.4. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНА АНИОНООБМЕННИКА НА ОБМЕННО-ЭКСТРАКЦИОННОЕ СРОДСТВО АНИОНОВ

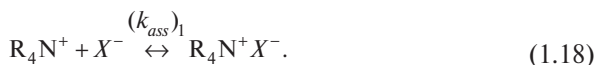
Природа катиона анионообменника оказывает существенное влияние на анионообменную экстракцию. Для обмена однозарядных анионов на однозарядные природа катиона анионообменника влияет на d' , d в уравнениях (1.16). В работе [104; 114] показано, что константы d' , d достаточно сильно снижаются при переходе от ЧАС к аминам, особенно к первичным. Это влияние аналогично влиянию добавок спиртов к инертным растворителям, но в ряде случаев выражено еще больше и обусловлено более сильной сольватацией кислыми атомами водорода аминных групп гидрофильных анионов, чем гидрофобных.

Согласно [114] величины констант обмена определяются природой обменивающихся анионов и, в частности, их энергиями гидратации. В работах [33; 34; 114–118] обнаружено, что обмен однозарядных анионов на двухзарядные сильно зависит от строения катиона ЧАС. Так, K_{Cl}^A для всех изученных двухзарядных анионов (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HPO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , CdI_4^{2-} , 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, чем при использовании ЧАС с длинными радикалами, например тринилоктадециламмонием (ТНОДА). Наибольшее

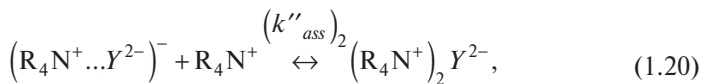
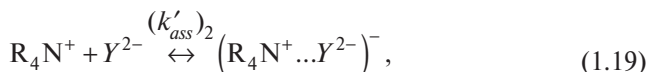
увеличение K_{Cl}^A (в 50 раз) наблюдается в случае небольших двухзарядных анионов CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HPO_4^{2-} , меньшее (в 3 раза) — для больших анионов CdI_4^{2-} , CdBr_4^{2-} и еще меньшее (в 1,5 раза) — для аниона $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$.

Было установлено [116; 119], что для высших ЧАС с общей формулой $[(\text{C}_{43}\text{H}_{79}\text{O}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_n(\text{C}_8\text{H}_{17})_{3-n}]^+\text{X}^-$, где $\text{C}_{43}\text{H}_{79}\text{O}_3$ — сверхлипофильный заместитель 2,3,4-трис(додецилокси)бензил, относительно сульфат-, тарtrat-, оксалат- и декагидроборат-ионов концентрационные константы обмена на крупный липофильный анион динитрофенолят, выбранный в качестве стандартного кислотного красителя, закономерно возрастают с увеличением числа метильных заместителей у четвертичного атома азота. Максимальный эффект наблюдается для наименьшего из изученных двухзарядных анионов — SO_4^{2-} . При замене тринилоктадециламмония (ТНОДА) на 2, 3, 4-трис(додецилокси)бензилтриметиламмоний (ТМ) константа обмена динитрофенолята на SO_4^{2-} увеличивается более чем на 10 порядков. Константа обмена для наиболее крупного в этом ряду двухзарядного аниона — $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ возрастает только на 2,8 порядка. Как видно из приведенных данных, на константу обмена влияет и размер аниона.

Авторы [114–116; 119] считают, что полученные результаты могут быть объяснены особенностями ионной ассоциации катионов ЧАС с обменивающимися анионами в органической фазе. Для однозарядных анионов процесс ассоциации протекает в соответствии с уравнением



Для двухзарядных анионов процесс ассоциации идет в две стадии:



где $(k_{\text{ass}})_1$, $(k'_{\text{ass}})_2$, $(k''_{\text{ass}})_2$ — константы образования ассоциатов по уравнениям (1.18), (1.19) и (1.20) соответственно.

Тогда константу обмена однозарядных анионов на двухзарядные с учетом протекания процессов ассоциации можно записать следующим образом:

$$\lg K_{2\text{X}^-}^{\text{Y}^{2-}} = \lg K_{2\text{X}^-}^{\text{Y}^{2-}} + \lg \frac{(k'_{\text{ass}})_2 (k''_{\text{ass}})_2}{(k_{\text{ass}})_1^2} \quad (1.21)$$

Как отмечают авторы [114–116; 119–121], значения констант ионной ассоциации, согласно теории Фуосса, зависят от зарядов ассоциирующих ионов, их эффективных размеров и диэлектрической проницаемости растворителя:

$$\lg k_{ass} = -2,6 + 243 \frac{\left| Z_{An^-} Z_{R_4N^+} \right|}{\epsilon \cdot a(\text{\AA})} + 3 \lg a(\text{\AA}), \quad (1.22)$$

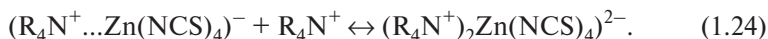
где Z_{An^-} , $Z_{R_4N^+}$ – заряды аниона и четвертичного аммониевого катиона; ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя; $a(\text{\AA})$ – параметр ближайшего подхода между ассоциирующимися катионом и анионом, \AA .

Из анализа уравнения (1.22) становится понятным влияние природы катиона ЧАС на анионообменную экстракцию одно- и двухзарядных анионов. В растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью, к которым относится толуол ($\epsilon = 2,4$), в случае контактных пар, когда между ассоциированными ионами отсутствуют молекулы растворителя, значения параметров ближайшего подхода $a(\text{\AA})$ между катионом ЧАС и анионом обычно находятся в пределах 4–8 \AA , и основной вклад в величину константы ионной ассоциации вносит второе слагаемое уравнения (1.22). Улучшение стерической доступности обменного центра ЧАС, сопровождаемое уменьшением параметра ближайшего подхода $a(\text{\AA})$, должно приводить к возрастанию констант ионной ассоциации. Из уравнения (1.22) также следует, что при сопоставимых размерах одно- и двухзарядных анионов влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на величину первой константы ассоциации катиона ЧАС с двухзарядным анионом $(k'_{ass})_2$ должно быть более сильным, чем на величину константы ассоциации с однозарядным анионом $(k_{ass})_1$, вследствие большей величины заряда $Z_{\gamma^{2-}}$, т. е. улучшение стерической доступности обменного центра ЧАС должно приводить к резкому повышению сродства ионообменника к двухзарядному аниону. Однако для двухзарядных анионов большого размера влияние стерической доступности катиона ЧАС на величины констант обмена зависит от размера обменивающихся однозарядных анионов. При улучшении стерической доступности катиона ЧАС константы обмена однозарядных анионов на двухзарядные анионы большого размера могут уменьшаться (если однозарядные анионы имеют малый размер), увеличиваться (если однозарядные ионы имеют большой размер) или проходить через максимум (в случае однозарядных анионов среднего размера).

При использовании ЧАС с четырьмя длинноцепочечными алкильными радикалами ионная ассоциация с двухзарядным анионом по второй стадии (1.20) существенно затруднена в силу стерических препятствий.

Поэтому улучшение стерической доступности обменного центра ЧАС должно сопровождаться резким уменьшением параметра ближайшего подхода второго катиона ЧАС с отрицательно заряженным ассоциатом $[\text{ЧАС}^+\text{Y}^{2-}]^-$. В результате возрастание второй константы ассоциации $(k''_{\text{ass}})_2$ также может оказаться более сильным, чем возрастание $(k_{\text{ass}})_1$ для однозарядных анионов, для которых стерическая доступность обменного центра ЧАС в меньшей степени влияет на величину a . Поскольку параметр ближайшего подхода $a(\text{\AA})$ является в первом приближении аддитивной функцией радиусов аниона и катиона, очевидно, что влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на величины констант ассоциации должно зависеть от размеров ассоциирующих анионов.

При обмене однозарядных анионов на двухзарядные влияние соотношения размеров обменивающихся ионов на величину результирующего эффекта, т. е. на изменение константы обмена при изменении стерической доступности обменного центра ЧАС, не столь очевидно. В данном случае необходимо принимать во внимание параметры ближайшего подхода для трех различных видов ионных ассоциатов: $\text{ЧАС}^+ \dots \text{Y}^{2-}$, $[\text{ЧАС}^+\text{Y}^{2-}]^- \dots \text{ЧАС}^+$ и $\text{ЧАС}^+ \dots \text{X}^-$. Необходимо иметь в виду различие в величинах зарядов ассоциирующих анионов. Для двухзарядных роданидных комплексов цинка (аналогично и для Co (II), Cd, Ni (II), Hg (II), Cu (II), Fe (II)) процесс ассоциации идет в две стадии:



Влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на величины констант ассоциации зависит от размера ассоциирующих ионов. Ассоциация по первой ступени в органической фазе будет мало зависеть от строения радикала ЧАС, так как имеется возможность близкого подхода двухзарядного аниона $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ к четвертичному атому азота. На второй стадии крупные радикалы катиона ЧАС создают стерические препятствия сближению его четвертичного азота с крупным анионом $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$, который уже находится в ассоциате. Наличие в катионе ЧАС метильных заместителей не дает возможности образования устойчивого ассоциата вследствие больших размеров аниона $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$. Это приводит к снижению второй константы ассоциации и, как следствие, константы обмена.

Таким образом, зависимость констант обмена роданидных комплексов цинка высоколипофильными ЧАС несимметричного строения, в состав катиона которых входят 2,3,4-*трис*(додецилокси)бензил-радикал и различное количество метильных заместителей, существенно отлича-

ется от зависимости, наблюдаемой при обмене однозарядных анионов на двухзарядные анионы небольшого размера, когда константы обмена закономерно возрастают по мере возрастания числа метильных заместителей у атома азота. Установлено, что константы обмена $K_{2Pic^-}^{Zn(NCS)_4^{2-}}$ в зависимости от природы аниона ЧАС изменяются в ряду ТНОДА > > ДМО > ТМ > ДОМ > ТО [56]. Полученные результаты позволяют рекомендовать ЧАС с наибольшей стерической затрудненностью как наиболее перспективные экстрагенты роданидов цинка и кобальта.

1.5. ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ, ОБРАТИМЫЕ К КАТИОНАМ МЕТАЛЛОВ И РОДАНИД-ИОНАМ

Ионоселективные электроды широко применяются на практике для контроля содержания цинка, кобальта и др. металлов в сточных водах различных производств, в биологически активных добавках, при проведении клинических анализов, в водах озер и рек, в пищевых продуктах, в почвах, в сельскохозяйственной продукции, сплавах и др. [122–124].

Роданид-ионы не являются естественной составляющей природных вод. Основные источники их поступления в окружающую среду — производства полиакрилонитрильных волокон, тиомочевины, инсектицидов, фунгицидов и др. Роданид-ионы не столь токсичны, как цианиды, но губительно влияют на обитателей водной среды, поэтому необходим контроль их содержания в водах. Роданиды входят в состав человеческой мочи, сыворотки крови, слюны.

В табл. 1.1 представлен краткий обзор пленочных ИСЭ, обратимых к катионам некоторых *d*- и *p*-металлов, а также к роданид-ионам.

Описанные электроды обратимы к катионам металлов и роданид-ионам, которые в растворах находятся в виде ацидокомплексов, аквакомплексов, гидролизуются с образованием моно- и полиядерных гидроксокомплексов (для цинка, кобальта и роданид-ионов): $Zn(H_2O)_6^{2+}$, $ZnOH^+$, $Zn(OH)_2^0$, $Zn(OH)_3^-$, $Zn(OH)_4^{2-}$, Zn_2OH^{3+} , $Zn_2(OH)_6^{2+}$, $Zn_4(OH)_4^{4+}$, $Co(H_2O)_6^{2+}$, $CoOH^+$, $Co(OH)_2^0$, $SCN(H_2O)_6^-$ и др. [152; 153].

Степень связывания катионов металлов зависит от концентрации и природы лигандов, от pH растворов, что делает возможным определение их активности, а не концентрации, необходимость в котором на практике возникает очень редко. Кроме того, используемые для изготовления мембран таких ионоселективных электродов ионофоры не всегда коммерчески доступны.

Таблица 1.1

Краткий обзор пленочных ИСЭ

Ионофор	Коэффициенты селективности ($-\lg K^{P_{H_i}}$) по отношению к мешающим ионам	Наклон, мВ/—lgC	НПО, моль/л	Диапазон pH	Источник
Цинк-селективные электроды					
<i>N, N'</i> -бис(ацетилацетон)-этилендиимин	Co^{2+} 3,4; Cd^{2+} 2,2; Ni^{2+} 3,6; Hg^{2+} 3,2; Fe^{3+} 2,9	30,0	$1,0 \cdot 10^{-6}$	3,2–7,1	[125]
5,6,14,15-дибензо-1,4-диокса-8,12-дiazоциклопентадекаен-5,14-диен	$\lg K^{P_{H_i}} > -2$ Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+}	22,0	$3,0 \cdot 10^{-5}$	1,5–7,0	[126]
5,6-бензо-4,7,13,16,21,24-гекса-оксо-1,10-дiazобифенил[8,8,8]гексакос-5-ен	Cr^{3+} 4,1; Cd^{2+} 4,2; Cu^{2+} 3,1; Hg^{2+} 3,4; Co^{2+} 4,1	29,1	$6,3 \cdot 10^{-7}$	2,8–7,3	[126, 127]
Бис(2-нитрофенил)дисульфид	Cd^{2+} 4,43; Cu^{2+} 4,28; Ni^{2+} 4,40; Co^{2+} 4,10; Hg^{2+} 2,40	29,9	$2,0 \cdot 10^{-7}$	2–9	[128]
4-трет-бутилкаликс[4]арен	Cu^{2+} 1,4; Cd^{2+} 1,0; Co^{2+} 1,4; Pb^{2+} 0,09; Fe^{3+} 2,9	28,0	$5,0 \cdot 10^{-7}$	2,5–4,3	[129]
Кобальт-селективные электроды					
2,4-диметил-1,5,8,11-тетраазоциклотридека-1,4-диен [Me ₂ (1,3)диенN ₄]	Ag^+ 1,5; Zn^{2+} 1,2; Cu^{2+} 0,2; Ni^{2+} 0,4; Hg^{2+} 1,1; Fe^{3+} 2,4	$29,5 \pm 0,3$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	2,5–7,0	[130]
5-(4-нитрофенил)азо)-N-(2',4'-диметоксинил)салицилалдиимин	$\lg K^{P_{H_i}} > -2$ для Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+}	29 ± 1	$8,0 \cdot 10^{-7}$	3,5–6,0	[126]

<i>N</i> -(антипиридинил)- <i>N'</i> -(2-метоксифенил)тиоуреа	Ni ²⁺ 4,0; Cd ²⁺ 5,4; Zn ²⁺ 3,1; Pb ²⁺ 3,4; Hg ²⁺ 4,0	29,4 ± 0,5	2,0 · 10 ⁻⁷	2,7–8,3	[131]
4- <i>трет</i> -бутилтиокаликс[4]арен	Cu ²⁺ 2,4; Hg ²⁺ 2,2; Zn ²⁺ 2,1; Ni ²⁺ 2,4	30,0 ± 0,1	5,3 · 10 ⁻⁶	2,5–6,0	[132]
5,10,15,20-тетракис(4-метоксифенил)поринакобалыт	Cu ²⁺ 1,7; Zn ²⁺ 0,55; Ni ²⁺ 1,45; Cd ²⁺ 1,5; Fe ³⁺ 1,6; Cr ³⁺ 1,45	30,5	1,9 · 10 ⁻⁵	1,9–5,8	[133]
4-формилазогидразоанилин-антипирин	Cu ²⁺ 2,26; Ni ²⁺ 2,44; Hg ²⁺ 1,09; Cd ²⁺ 2,50; Mn ²⁺ 2,27; Zn ²⁺ 1,03	29,0 ± 0,5	6,3 · 10 ⁻⁷	4,5–8,5	[134]
Хром (III)-селективные электроды					
4-ацетанилидазокаликс[4]арен	Hg ²⁺ 3,5; Cu ²⁺ 2,6; Ni ²⁺ 3,1; Cu ²⁺ 2,45; Cd ²⁺ 3,7; Zn ²⁺ 3,4; Fe ³⁺ 1,2	19,8 ± 0,2	7,3 · 10 ⁻⁷	2,8–5,7	[135]
Никель (II)-селективные электроды					
2-гидроксн-1-нафтилен- <i>N</i> -цианоацетогидразон	Cu ²⁺ 2,0; Co ²⁺ 2,35; Zn ²⁺ 1,9; Cd ²⁺ 1,2	22,0	–	1,3–9,6	[136]
Железо (III)-селективные электроды					
<i>S</i> -метил- <i>N</i> -метилкарбамоилокситиоацетимид	Mn ²⁺ 2,46; Ni ²⁺ 3,03; Co ²⁺ 3,08; Zn ²⁺ 3,24; Cd ²⁺ 3,20; Cu ²⁺ 4,07; Cr ³⁺ 4,49	21,2	9,1 · 10 ⁻⁶	3,2–4,8	[137]
Марганец (II)-селективные электроды					
<i>N</i> , <i>N'</i> -бис(2'-пиридинкарбоксамид)-1,2-этан	Cu ²⁺ 1,0; Cr ³⁺ 1,1; Ni ²⁺ 0,7; Cd ²⁺ 1,0; Zn ²⁺ 0,5	29,3 ± 0,5	8 · 10 ⁻⁶	4,0–9,0	[138]

Ионофор	Коэффициенты селективности ($-\lg K^{рв}$) по отношению к мешающим ионам	Наклон, мВ/—lgC	НПО, моль/л	Диапазон рН	Источник
2,8,14,20-тетраakis(нафтил)-каликс[4] резорцинарен	Cd^{2+} 3,1; Co^{2+} 2,4; Cu^{2+} 2,1; Zn^{2+} 2,4; Hg^{2+} 2,6; Fe^{2+} 3,2; Ni^{2+} 0,7; Cr^{3+} 2,2	$29,8 \pm 0,4$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	3,2–7,0	[139]
Медь(II)-селективные электроды					
2,2':5',5''-тертиофен (гидрофобная добавка — олеиновая кислота)	Ag^{+} 3,34; Ca^{2+} 3,11; Zn^{2+} 3,88; Cd^{2+} 2,98; Pb^{2+} 2,10; Co^{2+} 2,21; Ni^{2+} 2,10	29,88	$2,34 \cdot 10^{-6}$	2,8–7,5	[140]
2-меркаптобензоксазол	Cd^{2+} 1,20; Sr^{2+} 1,64; Zn^{2+} 1,34; Pb^{2+} 1,19; Co^{2+} 1,66; Ni^{2+} 0,13	$29,2 \pm 2,0$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	4–6	[141]
S,S'-бис(2-аминофенил)этанбис(тиоат)	Cd^{2+} 3,60; Zn^{2+} 4,49; Pb^{2+} 2,89; Fe^{2+} 2,32; Ni^{2+} 4,17	29,5	$4,0 \cdot 10^{-6}$	4–7	[142]
Алюминий-селективные электроды					
Макроцикл 3,4,13,14-тетрафенил-2,5,12,15- тетраазатрицикло[11,0,0,6,1] коза;1(16),2,4,7,9,6(11),12,14,17,19-декан	Co^{2+} 3,33; Cd^{2+} 5,30; Ni^{2+} 3,36; Hg^{2+} 4,12; Fe^{3+} 4,1; Mn^{2+} 3,66; Cu^{2+} 3,54; Zn^{2+} 3,68	$19,6 \pm 0,3$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	3–11	[143]
12-краун-4	Co^{2+} 8,9; Ni^{2+} 3,2; Fe^{3+} 3,1; Mn^{2+} 9,6; Cu^{2+} 6,1; Zn^{2+} 7,8; Cr^{3+} 0,36	$19,0 \pm 0,4$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	4,0–8,0	[144]

5-бром-салицилен-2-аминотиофенол	Cr^{3+} 2,75; Fe^{3+} 3,1; Ca^{2+} 2,76; Co^{2+} 4,29; Zn^{2+} 4,79; Mn^{2+} 4,15; Ni^{2+} 3,49; Hg^{2+} 2,58; Cu^{2+} 1,90; Na^{+} 4,83	$19,64 \pm 0,15$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	4,0–6,5	[145]
Свинец (II)-селективные электроды					
дибензо-18-краун-6	Hg^{2+} 2,70; Ni^{2+} 3,19; Zn^{2+} 3,18; K^{+} 0,025; Na^{+} 2,60	$28,38 \pm 0,30$	$4 \cdot 10^{-7}$	3,6–7,0	[146]
полиаминоантрахинон	Hg^{2+} 1,07; Ag^{+} 1,16; Cu^{2+} 1,24; Au^{3+} 1,33; Na^{+} 2,14; Ba^{2+} 2,45	28,9	$7,8 \cdot 10^{-7}$	2,8–5,2	[147]
Роданид-селективные электроды					
Zn(II)-(бутан-2,3-дионбиссалицил-гидразонат)	ClO_4^{-} 2,8; Cl^{-} 4,1; Br^{-} 3,3; NO_3^{-} 3,0; I^{-} 3,8; CN^{-} 3,5	$56,5 \pm 1,1$	$7,0 \cdot 10^{-7}$	3,5–8,5	[148]
Zn(II)-фталотианин	I^{-} 1,81; ClO_4^{-} 1,92; Br^{-} 2,42; Cl^{-} 2,82	$58,1 \pm 0,5$	$7,5 \cdot 10^{-7}$	3,0	[149]
N,N'-бис-(4-фенилазосалицилен)-о-фенилендиамин	I^{-} 1,34; ClO_4^{-} 1,40; Br^{-} 4,05; NO_3^{-} 4,59; Cl^{-} 4,84	53,7	$7,0 \cdot 10^{-6}$	5,38	[150]
Co(II)-основание Шиффа (электрод типа закрытого графита)	ClO_4^{-} 0,89; Cl^{-} 3,9; Br^{-} 3,65; F^{-} 4,0; I^{-} 1,2; CN^{-} 3,4; NO_3^{-} 2,7	59,0	$8,0 \cdot 10^{-7}$	2,8–9,8	[151]

**2.1. ПОЛУЧЕНИЕ РАБОЧИХ ФОРМ ЭКСТРАГЕНТОВ И ВЫБОР
УСЛОВИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ ИОНООБМЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ**

Органическая фаза экстракционной системы представляет собой $1 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствор пикрата либо роданида ЧАС или амин-ЧАС в индивидуальных растворителях.

При определении констант ионного обмена методом промежуточно-го аниона галогенидные ЧАС предварительно переводили в форму соли с окрашенным анионом, в качестве которого использовали пикрат-ион.

Пикратную форму ЧАС получают путем обработки раствора хлорида или иодида ЧАС в органическом растворителе водным раствором пикрата натрия, взятым в полуторакратном избытке, с последующим промыванием органической фазы слабощелочным водным раствором (рН около 10) 3–5 раз до постоянства оптической плотности водной фазы. При отмывке водой часть пикрат-ионов в органической фазе может заместиться неорганическими анионами, присутствующими в воде. Поэтому после отмывки раствор ЧАС обрабатывали водным раствором пикрата натрия (его концентрация определялась из суммы оптических плотностей всех отмывок, за исключением первых двух). Если прореагировала большая часть пикрата, проводили еще одну обработку, в противном случае – нет. После этого раствор пикрата ЧАС отстаивали и отфильтровывали через бумажный фильтр «синяя лента». Концентрацию ЧАС в форме пикрата определяли спектрофотометрическим методом после количественного вытеснения пикрат-иона в водную фазу тетрафенилборат-ионом.

В случае экстракции цинка, кобальта, палладия и меди из-за их чрезвычайно высокого сродства к фазе ЧАС использовались системы с обращенной фазой, где в качестве экстрагента использовались роданиды ТБОДА или ДДАЭ-β-ТДА, а в водную фазу вводился пикрат натрия известной концентрации при фиксированной концентрации лиганда. Концентрация пикрата натрия в водной фазе составляла $4,3 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

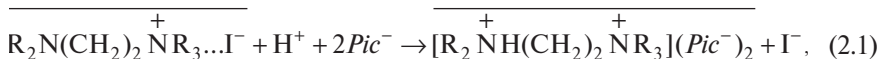
Концентрация роданид-ионов для всех металлов варьировалась в интервале $1 \cdot 10^{-3} - 1$ моль/л, для лантаноидов составляла 1 моль/л. Для исключения мешающего влияния металлов, присутствующих в исходном реактиве NaNCS, насыщенный водный раствор последнего очищали от примесей металлов экстракцией толуольным раствором тринонилоктадециламмония роданистого и перекристаллизовывали. После очистки при анализе на атомно-эмиссионном спектрометре примесей кобальта и цинка в соли не обнаружено, содержание серебра, молибдена, кальция и кремния составляло порядка $10^{-3} \%$, меди и магния — $10^{-4} \%$.

Для приготовления из металлов исходных $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л растворов солей металлы растворяли в кислотах. Предварительно металлы промывали гексаном и сушили, а затем взвешивали и растворяли в минимальном количестве азотной (никель, кадмий и лантаноиды: церий, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций, лантан) или соляной (кобальт, цинк) кислоты. Полученные растворы солей лантаноидов очищали от присутствующих примесей других металлов (в основном — железа). Очистка проводилась экстракцией роданидом ДДАЭ-β-ТДА, при этом в органическую фазу извлекался роданид железа (III), а в водной фазе оставался чистый лантаноид. Исходные $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л растворы солей меди (II), ртути (II), палладия (II) готовили растворением их солей $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, PdCl_2 , CuCl_2 в дистиллированной воде. Растворы меньшей концентрации готовили из исходных последовательным разбавлением.

Для изучения экстракции металлов использовали водные растворы различной концентрации. Содержание цинка, кобальта, ртути, меди, кадмия, никеля и палладия в водной фазе находилось в пределах $1,5 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, лантаноидов — не ниже $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, щелочных и щелочноземельных металлов — $6,0 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

Значение pH водной фазы при экстракции растворами ЧАС подбиралось таким образом, чтобы, с одной стороны, исключить гидролиз металлов, а с другой стороны, минимизировать экстракцию роданистоводородной кислоты из сильноокислых растворов. Поэтому pH водной фазы для этих систем составлял 5–6. Для соли ДДАЭ-β-ТДА сочетание в молекуле атома четвертичного азота и аминной группировки позволяет регулировать количество ионогенных центров в молекуле экстрагента путем изменения pH.

Сказанное может быть проиллюстрировано рис. 2.1, на котором изображена зависимость оптической плотности $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора пикрата ДДАЭ-β-ТАА в толуоле от pH водной фазы. Линейным участкам 1 и 2 на рис. 2.1 соответствует протекание следующих анионообменных реакций





При pH более 7 протонирование аминного азота подавляется и пикрат присоединяется только по четвертичному атому азота. В кислых же средах за счет протонизации аминного азота соединение имеет два ионогенных центра, способных к присоединению анионов, чему на рисунке соответствует двукратное увеличение оптической плотности раствора пикрата ДДАЭ-β-ТДА.

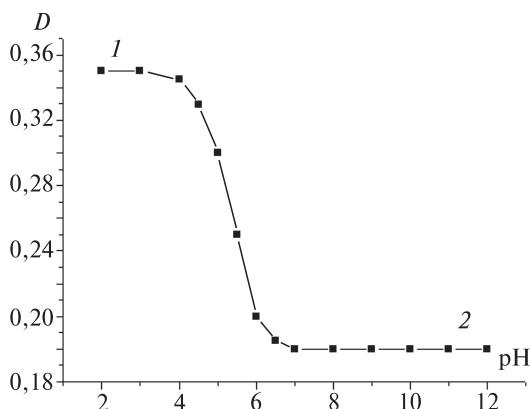


Рис. 2.1. Зависимость оптической плотности $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора пикрата ДААЭ-β-ТАА в толуоле от pH водной фазы

Изучение анионообменной экстракции роданидных комплексов металлов растворами ДААЭ-β-ТАА в различных растворителях проводили при pH, равном 7,05, что соответствует анионообменной экстракции по одному центру. Для поддержания pH на уровне 7,05 использовался гидроксиламинный буферный раствор состава 1 моль/л $\text{NH}_2\text{OH} : 0,1$ моль/л $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} = 1 : 1$.

2.2. СОСТАВ ЭКСТРАГИРУЕМЫХ РОДАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ СОЛЯМИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ

В общем случае реакция ионного обмена между роданидным комплексом металла и пикрат-ионом описывается уравнением



Равновесие (2.3) характеризуется константой обмена

$$K_{nPic^-}^{Me(SCN)_{m+n}^{n-}} = \frac{\bar{C}(R_4N^+)_n Me(SCN)_{m+n}^{n-} \cdot C_{Pic^-}^n}{\bar{C}_{R_4N^+ Pic^-}^n \cdot C_{Me(SCN)_{m+n}^{n-}}}, \quad (2.4)$$

где n — модуль заряда комплекса.

Точное определение равновесной концентрации экстрагируемого роданидного комплекса металла в водной фазе затруднено вследствие недостаточной точности приведенных в справочной литературе значений ступенчатых констант комплексообразования и трудностей, связанных с учетом ионной силы раствора, pH и др. Поэтому определяли условные константы обмена, в расчете которых вместо концентрации роданидных комплексов металлов в водной фазе $C_{Me(SCN)_{m+n}^{n-}}$ использовали суммарную концентрацию всех форм металла в водной фазе C_{Me} :

$$K_{nPic^-}^{Me} = \frac{\bar{C}(R_4N^+)_n Me(SCN)_{m+n}^{n-} \cdot C_{Pic^-}^n}{\bar{C}_{R_4N^+ Pic^-}^n \cdot C_{Me}}, \quad (2.5)$$

$$\lg K_{nPic^-}^{Me(SCN)_{m+n}^{n-}} - n \lg \frac{C_{Pic^-}}{\bar{C}_{R_4N^+ Pic^-}} = \lg \frac{\bar{C}(R_4N^+)_n Me(SCN)_{m+n}^{n-}}{C_{Me}}. \quad (2.6)$$

Как следует из уравнения (2.6), график билогарифмической зависимости коэффициентов распределения металлов от обратных коэффициентов распределения пикрат-иона представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, равным модулю заряда комплекса. При фиксированной концентрации лиганда в водной фазе его вклад в вытеснение пикрат-иона из органической фазы можно в первом приближении исключить, проводя измерения оптической плотности относительно холостого опыта (при постоянном фоне роданида, но в отсутствие металла). Из уравнения анионного обмена (2.3) следует:

$$\bar{C}(R_4N^+)_n Me(SCN)_{m+n}^{n-} = \frac{C_{Pic^-}}{n} \text{ и } C_{Me} = C_{0,Me} - \frac{C_{Pic^-}}{n}. \quad (2.7)$$

Учитывая (2.7), значения $\lg \frac{\bar{C}(R_4N^+)_n Me(SCN)_{m+n}^{n-}}{C_{Me}}$ рассчитывали по формуле

$$\lg \frac{\bar{C}(R_4N^+)_n Me(SCN)_{m+n}^{n-}}{C_{Me}} = \lg \frac{\frac{C_{Pic^-}}{n}}{C_{0,Me} - \frac{C_{Pic^-}}{n}}. \quad (2.8)$$

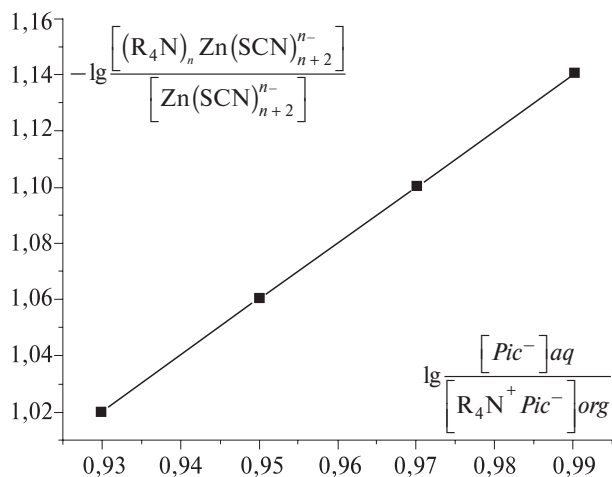


Рис. 2.2. Билогарифмическая зависимость коэффициента распределения цинка от обратного коэффициента распределения пикрат-иона

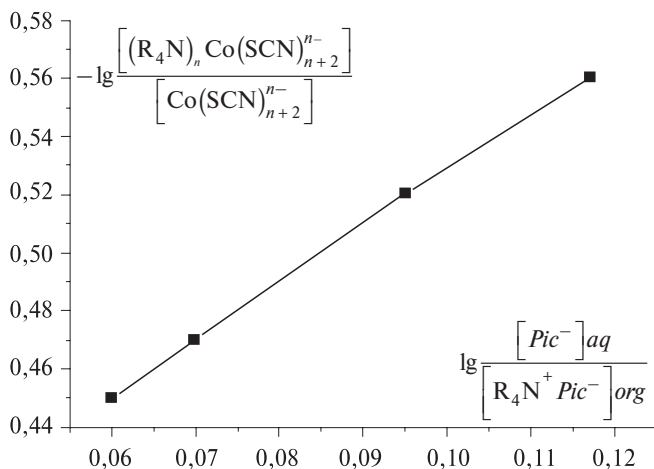


Рис. 2.3. Билогарифмическая зависимость коэффициента распределения кобальта от обратного коэффициента распределения пикрат-иона

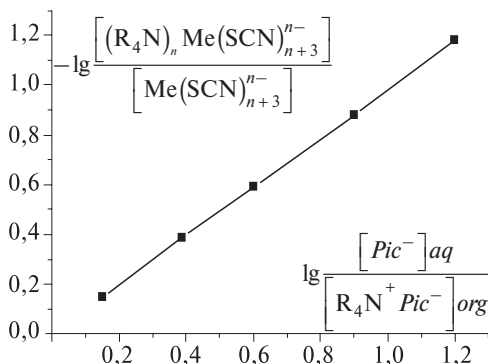


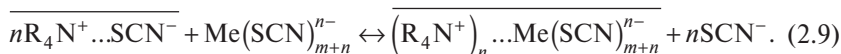
Рис. 2.4. Билогарифмическая зависимость коэффициента распределения лантана от обратного коэффициента распределения пикрат-иона

Анализ билогарифмических зависимостей коэффициентов распределения металлов от обратных коэффициентов распределения пикрат-иона показал (рис. 2.2, 2.3), что для цинка и кобальта тангенсы углов наклона прямой близки к 2.

Для Pd (II) и La (III) тангенс угла наклона прямой близок к 1 (рис. 2.4).

2.3. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ АНИОНООБМЕННЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ МЕТОДОМ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ОБМЕНА

Одной из основных характеристик эффективности экстракционных систем с участием анионных комплексов металлов является константа обмена лиганда на экстрагируемый анионный комплекс. В роданидных экстракционных системах ионообменное равновесие в общем случае описывается уравнением



Концентрационная и условная константы обмена определяются соответственно уравнениями

$$K_{nSCN^-}^{Me(SCN)_{m+n}^{n-}} = \frac{\bar{C}(R_4N^+)_n Me(SCN)_{m+n}^{n-} \cdot C_{SCN^-}^n}{\bar{C}_{R_4N^+SCN^-}^n \cdot C_{Me(SCN)_{m+n}^{n-}}}, \quad (2.10)$$

$$K'_{n\text{SCN}^-}^{\text{Me}} = \frac{\bar{C}(\text{R}_4\text{N}^+)_n \text{Me}(\text{SCN})_{m+n}^{n-} \cdot C_{\text{SCN}^-}^n}{\bar{C}_{\text{R}_4\text{N}^+\text{SCN}^-}^n \cdot C_{\text{Me}}}. \quad (2.11)$$

Однако непосредственное определение данных констант обмена в большинстве случаев весьма затруднительно вследствие сильного смещения ионообменного равновесия вправо и сложности определения с приемлемой точностью низких концентраций металла в водной фазе и роданида — в органической. Поэтому анионообменная экстракция роданидных комплексов металлов изучалась методом промежуточного обмена [157; 158]. В качестве промежуточного аниона использовался пикрат-ион.

При определении констант ионного обмена методом промежуточного аниона галогенидные ЧАС предварительно переводят в форму соли с окрашенным промежуточным анионом [159]. Пикратную форму ЧАС получают, как описывалось выше, путем обработки раствора хлорида или иодида ЧАС в органическом растворителе водным раствором пикрата натрия, взятым в полторакратном избытке. Концентрацию ЧАС в форме пикрата определяют спектрофотометрическим методом после количественного вытеснения пикрат-иона в водную фазу тетрафенилборат-ионом. В случае экстракции цинка, кобальта, палладия и меди из-за их чрезвычайно высокого сродства к фазе ЧАС используют системы с обращенной фазой, где в качестве экстрагента применяют роданиды ЧАС, а в водную фазу вводят пикрат натрия известной концентрации при фиксированной концентрации лиганда. Концентрация пикрата натрия в водной фазе составляла $4,3 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Концентрация роданид-ионов для всех металлов варьировалась в интервале $1 \cdot 10^{-3} - 1$ моль/л, для лантаноидов — 1 моль/л.

Вследствие более высокой гидрофобности пикрата по сравнению с роданидом равновесная концентрация пикрат-иона в органической фазе достаточно высока и может быть легко определена экспериментально даже в системах, содержащих наиболее гидрофобные роданидные комплексы металлов. Кроме того, интенсивное поглощение пикрата в видимой области спектра сильно упрощает его фотометрическое определение в фазах экстракционной системы.

Спектры поглощения пикрат-иона в водной фазе и пикрата ДДАЭ-β-ТДА в декане приведены на рис. 2.5 и 2.6.

Значения молярного коэффициента светопоглощения пикрата (ε_{410}) в водной и органической фазах равны: $9,23 \cdot 10^3$ — вода; $8,0 \cdot 10^3$ — толуол; $6,0 \cdot 10^3$ — декан, октан, гексан; $5,9 \cdot 10^3$ — 1-бромнафталин (1-БН); $6,5 \cdot 10^3$ — дибутилфталат (ДБФ); $1,1 \cdot 10^4$ — четыреххлористый углерод; $6,1 \cdot 10^3$ — хлороформ.

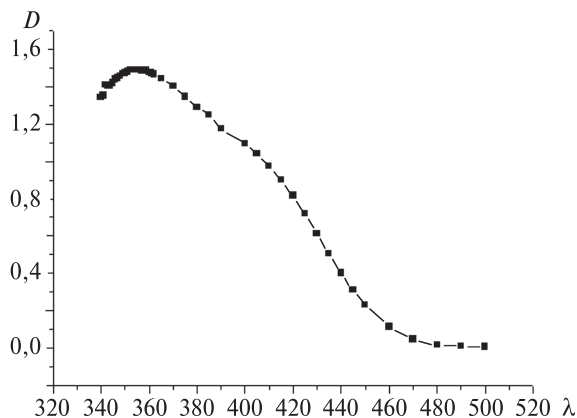


Рис. 2.5. Спектр поглощения $1,08 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора пикрата натрия в водной фазе при $\text{pH} \approx 8$

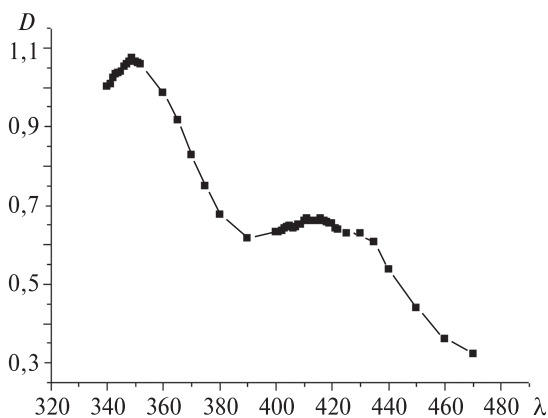


Рис. 2.6. Спектр поглощения $1,08 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора пикрата ДДАЭ-β-ТДА в декане

Экстракцию изучают в пробирках с пришлифованными пробками при $T = 293 \pm 0,5$ К. Соотношение объемов фаз в экстракционной системе составляло 1 : 1. Время контакта фаз варьировалось от 3 до 10 мин. Обе фазы экстракционной системы анализировались на содержание пикрат-ионов на спектрофотометре СФ-46 при $\lambda = 410$ нм в кювете толщиной 10,00 мм. Расчет равновесной концентрации пикрат-иона проводят на основании закона Бугера – Ламберта – Бера.

Равновесную концентрацию металла в водной фазе находят по разности между исходной концентрацией металла и концентрацией вытесненного из органической фазы пикрат-иона с учетом стехиометрических коэффициентов ионообменного равновесия, с поправкой на концентрацию пикрат-иона, вытесненного роданидом. Аналогично определяют концентрацию проэкстрагировавшегося комплекса металла в органической фазе. Методология расчета константы ионообменных равновесий для комплексов различной зарядности приведена ниже.

Как было установлено, цинк, кобальт, медь, никель, кадмий и ртуть экстрагируются пикратом ДДАЭ-β-ТДА в виде двухзарядного роданидного комплекса $\text{Me}(\text{SCN})_4^{2-}$. Реакция ионного обмена между роданидными комплексами металлов и пикрат-ионом описывается уравнением



Равновесие (2.12) характеризуется концентрационной константой обмена

$$K_{2\text{Pic}^-}^{\text{Me}(\text{SCN})_4^{2-}} = \frac{\bar{C}(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \text{Me}(\text{SCN})_4^{2-} \cdot C_{\text{Pic}^-}^2}{\bar{C}_{\text{R}_4\text{N}^+ \text{Pic}^-}^2 \cdot C_{\text{Me}(\text{SCN})_4^{2n-}}}. \quad (2.13)$$

Для нахождения равновесной концентрации ионного ассоциата $(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \text{Me}(\text{SCN})_4^{2-}$ необходимо учитывать степень вытеснения красителя из органической фазы фоновой концентрацией лиганда [35]:



Константа обмена этой реакции рассчитывается по уравнению [35]:

$$K_{\text{Pic}^-}^{\text{SCN}^-} = \frac{\bar{C}(\text{R}_4\text{N}^+ \text{SCN}^-) \cdot C_{\text{Pic}^-}}{\bar{C}(\text{R}_4\text{N}^+ \text{Pic}^-) \cdot C_{\text{SCN}^-}}, \quad (2.15)$$

откуда следует

$$\bar{C}(\text{R}_4\text{N}^+ \text{SCN}^-) = \frac{\bar{C}(\text{R}_4\text{N}^+ \text{Pic}^-) \cdot C_{\text{SCN}^-}}{C_{\text{Pic}^-}} \cdot K_{\text{Pic}^-}^{\text{SCN}^-} \quad (2.16)$$

Из условия электронейтральности получаем:

$$\bar{C}(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \text{Me}(\text{SCN})_4^{2-} = \frac{C_{\text{Pic}^-} - \bar{C}(\text{R}_4\text{N}^+ \text{SCN}^-)}{2} \quad (2.17)$$

Следовательно, уравнения для расчета концентрационной и условной констант обмена принимают вид

$$K_{2Pic^-}^{Me} = \frac{C_{Pic^-}^2 \cdot \left[\frac{C_{Pic^-} - K_{Pic^-}^{SCN^-} \cdot \frac{\bar{C}(R_4N^+Pic^-) \cdot C_{SCN^-}}{C_{Pic^-}}}{2} \right]}{\bar{C}_{R_4N^+Pic^-}^2 \cdot C_{Me(SCN)_4^{2-}}}, \quad (2.18)$$

$$K'_{2Pic^-}^{Me} = \frac{C_{Pic^-}^2 \cdot \left[\frac{C_{Pic^-} - K_{Pic^-}^{SCN^-} \cdot \frac{\bar{C}(R_4N^+Pic^-) \cdot C_{SCN^-}}{C_{Pic^-}}}{2} \right]}{\bar{C}_{R_4N^+Pic^-}^2 \cdot C_{Me}}. \quad (2.19)$$

Учитывая, что

$$C_{Me} = C_{0,Me} - \bar{C}(R_4N^+)_2 Me(SCN)_4^{2-}, \quad (2.20)$$

и подставляя уравнения (2.16) и (2.17) в (2.19), окончательно получаем

$$K'_{2Pic^-}^{Me} = \frac{0,5 \cdot C_{Pic^-}^2 \cdot (C_{Pic^-} - K_{Pic^-}^{SCN^-} \cdot \frac{\bar{C}R_4N^+Pic^- \cdot C_{SCN^-}}{C_{Pic^-}})}{\bar{C}_{R_4N^+Pic^-}^2 \cdot (C_{0,Me} - 0,5 \cdot (C_{Pic^-} - K_{Pic^-}^{SCN^-} \cdot \frac{\bar{C}R_4N^+Pic^- \cdot C_{SCN^-}}{C_{Pic^-}}))}. \quad (2.21)$$

Значения условных констант обмена роданидного комплекса металла на роданид-ион рассчитывали по формуле

$$K'_{SCN^-}^{Me(SCN)_4^{2-}} = K_{Pic^-}^{Me(SCN)_4^{2-}} \cdot \left(K_{SCN^-}^{Pic^-} \right)^2. \quad (2.22)$$

Условные константы обмена связаны с концентрационными соотношением

$$K_{2Pic^-}^{Me(SCN)_4^{2-}} = \alpha \cdot K'_{2Pic^-}^{Me(SCN)_4^{2-}}, \quad (2.23)$$

где α — коэффициент побочной реакции, определяется как отношение общей концентрации металла в водной фазе к концентрации экстрагируемого комплекса

$$\alpha = \frac{C_{Me}}{C_{Me(SCN)_4^{2-}}}. \quad (2.24)$$

Коэффициент α может быть рассчитан по формуле

$$\alpha = \frac{1}{K_1 K_2 K_3 K_4 C_{\text{SCN}^-}^4} + \frac{1}{K_2 K_3 K_4 C_{\text{SCN}^-}^3} + \frac{(1+D)}{K_3 K_4 C_{\text{SCN}^-}^2} + \frac{1}{K_4 C_{\text{SCN}^-}} + 1, \quad (2.25)$$

где K_1, K_2, K_3, K_4 — ступенчатые константы устойчивости роданидных комплексов металлов; D — константа распределения нейтрального комплекса металла $\text{Me}(\text{SCN})_2$ между водной и органической фазами.

Для расчетов $K_{2\text{Pic}^-}^{\text{Me}(\text{SCN})_4^{2-}}$ использовались значения K_1, K_2, K_3, K_4 из [78]. Для изученных растворителей значения D для всех металлов близки к нулю. Значения α , рассчитанные по формуле (2.25), представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Значения коэффициентов α побочной реакции образования роданидных комплексов металлов $\text{Me}(\text{SCN})_4^{2-}$ при различных концентрациях роданид-ионов в фоновом растворе

C_{SCN^-} , моль/л	$\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$	$\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$	$\text{Ni}(\text{SCN})_4^{2-}$	$\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}$	$\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$	$\text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-}$
$1 \cdot 10^{-5}$	$2,50 \cdot 10^{18}$	$2,00 \cdot 10^{20}$	$7,95 \cdot 10^{17}$	$3,02 \cdot 10^{13}$	$2,52 \cdot 10^6$	$1,23 \cdot 10^{17}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{14}$	$2,01 \cdot 10^{16}$	$8,07 \cdot 10^{13}$	$3,08 \cdot 10^9$	$2,67 \cdot 10^4$	$1,23 \cdot 10^{13}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{10}$	$2,11 \cdot 10^{12}$	$9,02 \cdot 10^9$	$3,63 \cdot 10^5$	$4,08 \cdot 10^2$	$1,30 \cdot 10^9$
$5 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^7$	$3,28 \cdot 10^9$	$2,27 \cdot 10^7$	$1,03 \cdot 10^3$	$4,22 \cdot 10^1$	$2,52 \cdot 10^6$
$1 \cdot 10^{-2}$	$3,00 \cdot 10^6$	$3,05 \cdot 10^8$	$2,07 \cdot 10^6$	$1,09 \cdot 10^2$	$1,91 \cdot 10^1$	$1,94 \cdot 10^5$
$2 \cdot 10^{-2}$	$2,50 \cdot 10^5$	$2,56 \cdot 10^7$	$2,13 \cdot 10^5$	$1,62 \cdot 10^1$	9,43	$1,69 \cdot 10^4$
$5 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^4$	$1,20 \cdot 10^6$	$1,21 \cdot 10^4$	3,00	4,22	$8,67 \cdot 10^2$
$1 \cdot 10^{-1}$	$1,00 \cdot 10^3$	$1,34 \cdot 10^5$	$1,57 \cdot 10^3$	1,66	2,59	$1,14 \cdot 10^2$
$2 \cdot 10^{-1}$	$1,30 \cdot 10^2$	$1,64 \cdot 10^4$	$2,30 \cdot 10^2$	1,26	1,84	$1,92 \cdot 10^1$
$5 \cdot 10^{-1}$	$1,10 \cdot 10^1$	$1,44 \cdot 10^3$	$2,55 \cdot 10^1$	1,09	1,32	3,29
1,0	3,00	$3,13 \cdot 10^2$	7,42	1,05	1,16	1,55
2,0	1,06	$6,92 \cdot 10^1$	3,24	1,02	1,08	1,19
3,0	1,30	$4,57 \cdot 10^1$	2,32	1,01	1,05	1,11

Для палладия и лантаноидов ионообменная экстракция протекает по уравнению



и описывается концентрационной константой обмена

$$K_{Pic^-}^{Me(SCN)_4^-} = \frac{\bar{C}(R_4N^+Me(SCN)_4^-) \cdot C_{Pic^-}}{\bar{C}(R_4N^+Pic^-) \cdot C_{Me(SCN)_4^-}}. \quad (2.27)$$

При совместном вытеснении пикрат-ионов роданид-ионами и комплексными ионами $Me(SCN)_4^-$ справедливо уравнение

$$C_{Pic^-} = \bar{C}(R_4N^+SCN^-) + \bar{C}(R_4N^+Me'(SCN)_4^-). \quad (2.28)$$

Концентрация всех форм металла в водной фазе составляет

$$C_{Me} = C_{0,Me} - \bar{C}(R_4N^+Me(SCN)_4^-). \quad (2.29)$$

Учитывая (2.16), получаем

$$\bar{C}(R_4N^+Me(SCN)_4^-) = C_{Pic^-} - K_{Pic^-}^{SCN^-} \frac{\bar{C}(R_4N^+Pic^-) \cdot C_{SCN^-}}{C_{Pic^-}}, \quad (2.30)$$

откуда следует

$$K_{Pic^-}^{Me(SCN)_4^-} = \frac{C_{Pic^-} \cdot (C_{Pic^-} - K_{Pic^-}^{SCN^-} \cdot \frac{\bar{C}(R_4N^+Pic^-) \cdot C_{SCN^-}}{C_{Pic^-}})}{\bar{C}(R_4N^+Pic^-) \cdot (C_{0,Me} - C_{Pic^-} + K_{Pic^-}^{SCN^-} \cdot \frac{\bar{C}(R_4N^+Pic^-) \cdot C_{SCN^-}}{C_{Pic^-}})}. \quad (2.31)$$

Значения условных констант обмена роданидного комплекса металла на роданид-ион рассчитывали по формуле

$$K_{SCN^-}^{Me(SCN)_4^-} = K_{Pic^-}^{Me(SCN)_4^-} \cdot K_{SCN^-}^{Pic^-}. \quad (2.32)$$

Ввиду отсутствия литературных данных по ступенчатым константам устойчивости роданидных комплексов лантаноидов значения концентрационных констант обмена $K_{Pic^-}^{Me(SCN)_4^-}$ и $K_{SCN^-}^{Me(SCN)_4^-}$ с учетом α не рассчитывались. Термодинамическая константа обмена ионообменного равновесия (2.9) может быть рассчитана по уравнению

$$K_{nSCN^-}^{Me(SCN)_{m+n}^{n-}} = \frac{\bar{C}((R_4N^+)_n Me(SCN)_{m+n}^{n-}) \cdot C_{SCN^-}^n \cdot \gamma_{(R_4N^+)_n Me(SCN)_{m+n}^{n-}} \cdot \gamma_{SCN^-}^n}{\bar{C}_{R_4N^+SCN^-}^n \cdot C_{Me(SCN)_{m+n}^{n-}} \cdot \gamma_{R_4N^+SCN^-}^n \cdot \gamma_{Me(SCN)_{m+n}^{n-}}}, \quad (2.33)$$

где γ — коэффициенты активности ионов.

Несмотря на то что в толуольных растворах ЧАС начинают самоассоциироваться при концентрациях $(0,5-2) \cdot 10^{-3}$ моль/л, константы обмена остаются постоянными по крайней мере до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л из-за близости

степеней ассоциации катионов ЧАС с различными анионами. В случае активных растворителей (CHCl_3 , спирты и др.) начало самоассоциации сдвигается в область еще больших концентраций.

Зависимость условных констант обмена пикрат-иона на роданидный комплекс цинка $K'_{2\text{Pic}^-}^{\text{Me}(\text{SCN})_4^{2-}}$ при различной степени заполнения органической фазы формами $\text{R}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ и $(\text{R}_4\text{N}^+)_2\text{Me}(\text{SCN})_4^{2-}$ в декане представлена на рис. 2.7.

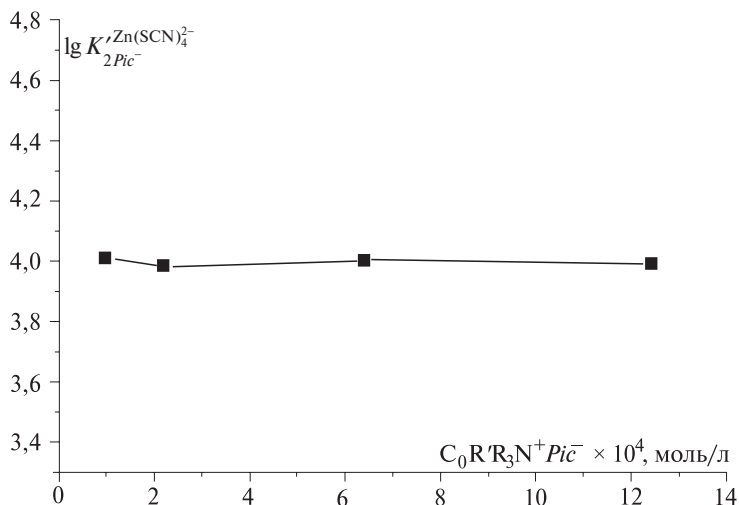


Рис. 2.7. Зависимость условных констант обмена $K'_{2\text{Pic}^-}^{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}$ от концентрации ДДАЭ-β-ТДА, $C_{\text{Zn}^{2+}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{SCN}^-} = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л в декане

Отсюда следует, что в условиях проведения эксперимента при концентрации ЧАС от 10^{-4} до 10^{-3} моль/л $\frac{\gamma_{(\text{R}_4\text{N}^+)_n \text{Me}(\text{SCN})_{n+m}^{n-}}}{\gamma_{\text{R}_4\text{N}^+ \text{SCN}^-}^n} \approx 1$. Аналогично при использовании не очень концентрированных водных растворов ($\leq 0,1$ моль/л) $\frac{\gamma_{\text{SCN}^-}^n}{\gamma_{\text{Me}(\text{SCN})_{n+m}^{n-}}} \approx 1$.

Таким образом, проведение процесса анионообменной экстракции в оговоренных условиях позволяет рассчитывать величину константы, близкую к термодинамической.

2.4. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РОДАНИД-ИОНОВ И ЭКСТРАГЕНТА, ПРИРОДЫ ЧЕТВЕРТИЧНОЙ АММОНИЕВОЙ СОЛИ НА УСЛОВНЫЕ КОНСТАНТЫ ОБМЕНА

Как говорилось выше, для нахождения констант обмена роданидных комплексов на роданид-ион методом промежуточного аниона необходимо определить константы обмена иона красителя на роданид, т. е. учитывать степень вытеснения красителя из органической фазы фоновой концентрацией лиганда [35] по уравнению 2.14.

Значения $K_{\text{SCN}^-}^{\text{Pic}^-}$, определенные в работах [35; 56], обобщенно представлены в табл. 2.2 и 2.3.

Значения условных констант ионообменной экстракции роданидных комплексов металлов растворами $\text{R}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в толуоле в зависимости от природы ЧАС, концентрации роданид-ионов, экстрагента обобщенно представлены в табл. 2.4–2.6.

Таблица 2.2

Значения $\lg K_{\text{SCN}^-}^{\text{Pic}^-}$ для различных ЧАС (система вода – толуол [35; 56])*

ЧАС	$\lg K_{\text{SCN}^-}^{\text{Pic}^-}$ [56]	$\lg K_{\text{SCN}^-}^{\text{Pic}^-}$ [35]
ТНОДА	$4,14 \pm 0,05$	$4,14 \pm 0,26$
ТМ	$3,66 \pm 0,12$	$3,86 \pm 0,59$
ДМО	$3,83 \pm 0,15$	$3,82 \pm 0,29$
ДОМ	$3,88 \pm 0,16$	$3,89 \pm 0,18$
ТО	$4,29 \pm 0,02$	$4,29 \pm 0,57$

* 2,3,4-трис (додецилокси)бензилтриоктиламмоний (ТО), 2,3,4-трис (додецилокси)бензилдиметилоктиламмоний (ДМО), 2,3,4-трис(додецилокси)бензилдиокилметиламмоний (ДОМ).

Таблица 2.3

Значения $K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2\text{Pic}^-}$ для различных ЧАС (растворитель – толуол) [35]

ЧАС	Значения
ТНОДА	$(4,70 \pm 0,53) \cdot 10^{-5}$
ТМ	$(1,61 \pm 0,42) \cdot 10^{-4}$
ДМО	$(1,40 \pm 0,26) \cdot 10^{-4}$
ДОМ	$(2,58 \pm 0,45) \cdot 10^{-4}$
ТО	$(3,33 \pm 0,77) \cdot 10^{-4}$

Из приведенных в табл. 2.3 и 2.6 данных видно, что значения логарифмов констант обмена $K_{\text{SCN}^-}^{\text{Pic}^-}$ и $K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2\text{Pic}^-}$ практически не зависят от концентрации ЧАС в исследованных концентрационных диапазонах.

Таблица 2.4

Значения $K_{\text{SCN}^-}^{\text{Pic}^-}$ для различных ЧАС от концентрации ДМО $\text{Pic}_{\text{орг}}$ (растворитель – толуол) и $\text{NaNCS}_{\text{водн}}$ [35]

$C(\text{NaNCS}_{\text{водн}})$, моль/л	Значения $K_{\text{SCN}^-}^{\text{Pic}^-}$			
	ТО $\text{Pic}_{\text{орг}}$ $1,21 \cdot 10^{-4}$	ТМ $\text{Pic}_{\text{орг}}$ $0,82 \cdot 10^{-4}$	ДОМ $\text{Pic}_{\text{орг}}$ $1,04 \cdot 10^{-4}$	ТНОДА $\text{Pic}_{\text{орг}}$ $2,63 \cdot 10^{-4}$
$4 \cdot 10^{-3}$	$4,80 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$6,10 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-2}$	$5,60 \cdot 10^{-5}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$6,76 \cdot 10^{-5}$
$4 \cdot 10^{-2}$	$4,60 \cdot 10^{-5}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$1,34 \cdot 10^{-4}$	$6,76 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-1}$	$5,80 \cdot 10^{-5}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$0,80 \cdot 10^{-4}$	$7,18 \cdot 10^{-5}$
C , моль/л		$C_{\text{равн}}$, моль/л $\text{Pic}_{\text{водн}}$		$K_{\text{SCN}^-}^{\text{Pic}^-}$
ДМО $\text{Pic}_{\text{орг}}$	$\text{NaNCS}_{\text{водн}}$			
$1,80 \cdot 10^{-4}$	0,18	$3,70 \cdot 10^{-5}$		$5,32 \cdot 10^{-5}$
$2,88 \cdot 10^{-4}$	0,18	$4,78 \cdot 10^{-5}$		$5,29 \cdot 10^{-5}$
$3,61 \cdot 10^{-4}$	0,18	$5,22 \cdot 10^{-5}$		$4,90 \cdot 10^{-5}$
$4,69 \cdot 10^{-4}$	0,18	$5,87 \cdot 10^{-5}$		$4,67 \cdot 10^{-5}$
$9,02 \cdot 10^{-4}$	0,18	$8,59 \cdot 10^{-5}$		$5,03 \cdot 10^{-5}$
$1,80 \cdot 10^{-3}$	0,18	$1,26 \cdot 10^{-4}$		$5,27 \cdot 10^{-5}$

Таблица 2.5

Значения констант обмена роданидных комплексов металлов (ионообменник – раствор ТБОДА в толуоле) в зависимости от концентрации роданид-ионов [35]

C_{SCN^-} , моль/л	$K_{2\text{Pic}^-}^{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}$	$K_{2\text{Pic}^-}^{\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}}$	$K_{2\text{Pic}^-}^{\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}}$	$K_{\text{Pic}^-}^{\text{Pd}(\text{SCN})_3^-}$
$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	2,62
$2 \cdot 10^{-3}$	—	—	$1,37 \cdot 10^{-5}$	2,50
$5 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	—	$1,63 \cdot 10^{-4}$	2,26
$1 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$1,89 \cdot 10^{-3}$	2,12
$2 \cdot 10^{-2}$	4,4	$8,42 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	—
$5 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$	—
$1 \cdot 10^{-1}$	$3,9 \cdot 10^2$	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	—

Таблица 2.6

Зависимость условных констант обмена $K_{Zn(NCS)_4}^{2Pic^-}$ от концентрации $(DMO)_2Zn(NCS)_4$ в толуоле, $C(SCN^-) = 0,18$ моль/л [35]

$C((DMO)_2Zn(NCS)_4_{орг}),$ моль/л	$C_{равн} Pic_{орг}$ моль/л	$K_{Zn(NCS)_4}^{2Pic^-}$
$1,14 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$	$9,80 \cdot 10^{-5}$
$1,82 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$
$3,88 \cdot 10^{-5}$	$2,28 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-4}$
$5,70 \cdot 10^{-5}$	$2,77 \cdot 10^{-5}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$
$7,52 \cdot 10^{-5}$	$3,04 \cdot 10^{-5}$	$1,48 \cdot 10^{-4}$
$1,14 \cdot 10^{-4}$	$3,70 \cdot 10^{-5}$	$1,69 \cdot 10^{-4}$

Таким образом, с увеличением количества длинноцепочечных заместителей константы обмена $K_{Zn(NCS)_4}^{2Pic^-}$ уменьшаются, что подтверждается результатами работы [56] (рис. 2.8).

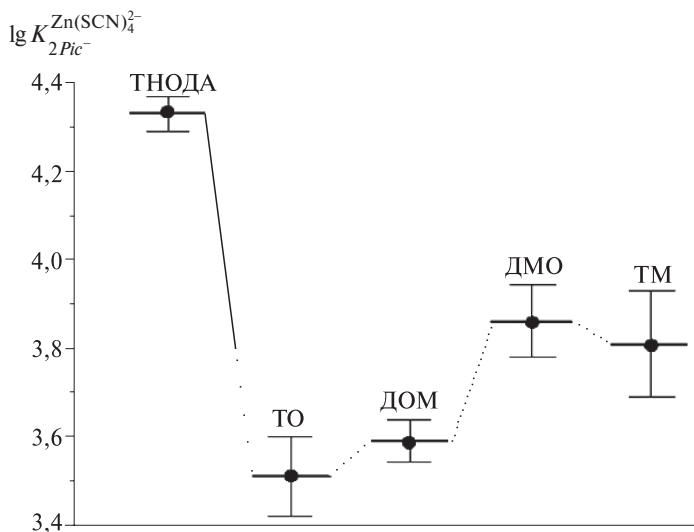


Рис. 2.8. Зависимость $\lg K_{2Pic^-}^{Zn(NCS)_4}$ от природы ЧАС (растворитель – толуол)

Анализ зависимости константы обмена $K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4}^{2\text{Pic}^-}$ (аналогично и для других роданидов металлов) от количества метильных заместителей у атома азота показывает, что ЧАС, содержащие в своей молекуле два или три метильных заместителя, проявляют практически одинаковую экстракционную способность. При этом ЧАС, содержащая два метильных заместителя, обладает несколько более высокой экстракционной способностью по сравнению с ЧАС, содержащей три метильных заместителя. Затем с увеличением количества октильных заместителей константы обмена $K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4}^{2\text{Pic}^-}$ уменьшаются. Самой высокой экстракционной способностью по отношению к аниону $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ в ряду изученных ЧАС обладает ТНОДА. Константы обмена $K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4}^{2\text{Pic}^-}$ в растворах ТНОДА в 3 раза выше, чем константа обмена для ДМО.

В табл. 2.7 и на рис. 2.9, 2.10 приведены условные константы обмена, рассчитанные методом промежуточного обмена (по формуле (2.32)). Видно, что константы обмена имеют высокие значения для всех ЧАС. Это обусловлено большим размером тетрароданидного комплекса цинка, равномерным распределением заряда на его поверхности и, как следствие, его низкой полярностью и высоким сродством к фазе ЧАС.

Наибольшие значения констант обмена тетрароданоцинката на роданид наблюдаются для длинноцепочечных ЧАС – $(\text{TO})_2\text{Zn}(\text{NCS})_4$ и особенно $(\text{ТНОДА})_2\text{Zn}(\text{NCS})_4$. В случае же ЧАС, содержащих метильные радикалы, сродство фазы ЧАС к тетрароданоцинкат-ионам заметно снижается. Такая ситуация прямо противоположна наблюдавшейся при обмене двухзарядных ионов небольшого размера (сульфат, оксалат) на однозарядные анионы [119], что связано с большими размерами тетрароданоцинкат-ионов. Как говорилось выше, наблюдаемый эффект можно объяснить особенностями ионной ассоциации катионов ЧАС с обменивающимися анионами.

Таблица 2.7

Рассчитанные значения $\lg K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4}^{2\text{Pic}^-}$ для различных ЧАС
в системе вода – толуол [56]

ЧАС	$\lg K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4}^{2\text{Pic}^-}$
ТНОДА	$12,61 \pm 0,14$
ТМ	$11,13 \pm 0,36$
ДМО	$11,52 \pm 0,38$
ДОМ	$11,35 \pm 0,37$
ТО	$12,07 \pm 0,13$

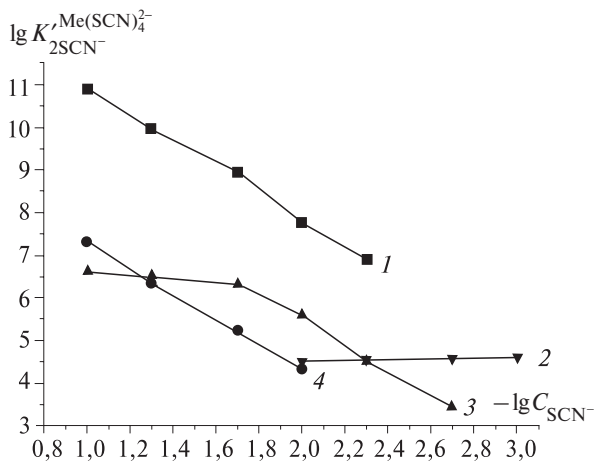


Рис. 2.9. Билогарифмическая зависимость условных констант обмена

$K'_{2SCN-}^{Me(SCN)_4^{2-}}$ от концентрации лиганда в толуольных растворах ТБОДА:

1 – $Zn(NCS)_4^{2-}$, 2 – $Pd(SCN)_3^-$, 3 – $Hg(SCN)_4^{2-}$, 4 – $Co(NCS)_4^{2-}$

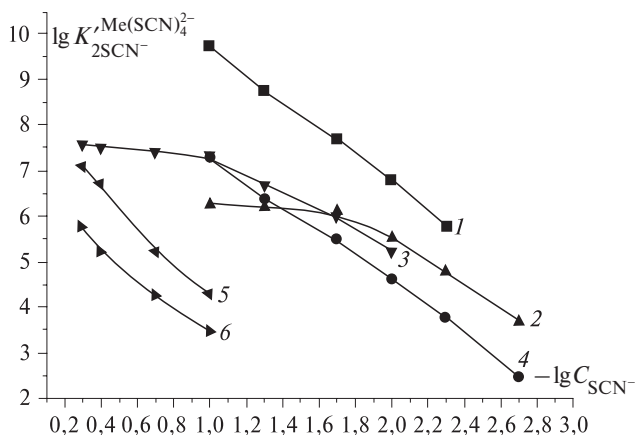


Рис. 2.10. Билогарифмическая зависимость условных констант обмена

$K'_{2SCN-}^{Me(SCN)_4^{2-}}$ от концентрации лиганда в толуольных растворах ДДАЭ-β-ТДА:

1 – $Zn(NCS)_4^{2-}$, 2 – $Hg(SCN)_4^{2-}$, 3 – $Cu(SCN)_4^{2-}$, 4 – $Co(NCS)_4^{2-}$,
5 – $Cd(SCN)_4^{2-}$, 6 – $Ni(SCN)_4^{2-}$

Приводимые в табл. 2.7 экспериментальные данные по влиянию природы ЧАС на величину константы обмена $K_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}^{2\text{Pic}^-}$ в целом согласуются с отмеченными закономерностями: константа обмена систематически возрастает по мере уменьшения стерической доступности катиона ЧАС, т. е. в ряду $\text{TM} < \text{ДМО} < \text{ДОМ} < \text{ТО} < \text{ТНОДА}$.

На рис. 2.9 изображена билогарифмическая зависимость величин условных констант обмена пикрат-иона на роданидные комплексы металлов $K_{2\text{Pic}^-}^{\text{Me(SCN)}_4^{2-}}$ растворами трибутилоктадециламмония (ТБОДА) от концентрации лиганда.

Как видно из рис. 2.9, для ртути при концентрации роданид-ионов более $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а в случае палладия — в изученном интервале концентраций ($1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) роданид-иона константы обмена не зависят от концентрации лиганда. Кроме того, при концентрациях роданид-иона менее $8 \cdot 10^{-2}$ моль/л условные константы обмена роданидных комплексов кобальта ниже, чем для ртути, а при концентрациях роданид-иона менее $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л — ниже, чем для палладия.

Однако при концентрации роданид-ионов более $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л картина меняется на обратную. Эти факты могут быть объяснены большой прочностью комплексов Hg(SCN)_4^{2-} и Pd(SCN)_3^- и, как следствие, нахождением этих металлов практически полностью в форме экстрагирующегося аниона при более низких концентрациях роданид-ионов, чем в случае цинка и кобальта.

Для концентраций роданид-иона более $8 \cdot 10^{-2}$ моль/л для изученных металлов установлена следующая последовательность экстрагируемости роданидных комплексов толуольными растворами ТБОДА: $\text{Zn(NCS)}_4^{2-} > > \text{Co(NCS)}_4^{2-} > \text{Hg(SCN)}_4^{2-} > \text{Pd(SCN)}_3^-$; толуольными растворами ДДАЭ-β-ТДА при $C(\text{SCN}^-) \leq 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л: $\text{Zn(NCS)}_4^{2-} > > \text{Co(SCN)}_4^{2-} > \text{Cu(SCN)}_4^{2-}$, $\text{Hg(SCN)}_4^{2-} > \text{Cd(SCN)}_4^{2-} > > \text{Fe(SCN)}_4^{2-} > > \text{Ni(SCN)}_4^{2-}$, т. е. в случае анионообменной экстракции роданидных комплексов металлов толуольными растворами ДДАЭ-β-ТДА для цинка, кобальта и ртути была установлена аналогичная зависимость, как и в случае экстракции толуольными растворами ТБОДА (рис. 2.10). При высоких концентрациях роданид-иона ($C_{\text{SCN}^-} > 8 \cdot 10^{-2}$ моль/л) для изученных систем установлен следующий ряд экстрагируемости роданидных комплексов металлов толуольными растворами ДДАЭ-β-ТДА: $\text{Zn(NCS)}_4^{2-} > \text{Co(SCN)}_4^{2-} > \text{Cd(SCN)}_4^{2-} > \text{Cu(SCN)}_4^{2-}$, $\text{Hg(SCN)}_4^{2-} > > \text{Ni(SCN)}_4^{2-}$.

Из полученных данных видно (рис. 2.9 и 2.10), что сродство роданидных комплексов металлов к фазе жидкого анионообменника зависит от

концентрации лиганда. В случае анионообменной экстракции цинка, кобальта и ртути из роданидной среды толуольными растворами ТБОДА с уменьшением концентрации роданид-ионов условные константы обмена $K_{2Pic^-}^{Me(SCN)_4^{2-}}$ уменьшаются. Наблюдаемый эффект можно объяснить диссоциацией анионного комплекса $Me(NCS)_4^{2-}$ при уменьшении концентрации роданид-ионов.

Сродство роданидных комплексов металлов к фазе жидкого анионообменника зависит от концентрации лиганда. Это обусловлено диссоциацией анионного комплекса $Me(NCS)_4^{2-}$ при уменьшении концентрации роданид-ионов. Интересно, что при низких концентрациях роданид-ионов (до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) условная константа обмена роданидных комплексов меди (II) и ртути (II) больше, чем условные константы обмена роданидных комплексов кобальта и кадмия.

При концентрации роданид-ионов более $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л картина меняется на обратную. Это обусловлено большей прочностью комплексов $Cu(SCN)_4^{2-}$ и $Hg(SCN)_4^{2-}$. При высоких концентрациях лиганда условные константы обмена становятся величинами постоянными и практически равными термодинамическим константам обмена, поскольку $\alpha = 1$.

В табл. 2.8 приведены расчетные данные, иллюстрирующие влияние количества метильных заместителей у атома азота в четвертичном аммониевом катионе на обменную селективность к однозарядным анионам. Видно, что константы обмена тетрароданоцинкат-иона сильно зависят от строения используемых ионообменников.

Значения $\lg K_{Cl^-}^{A^-}$ для расчетов взяты из работ [56; 160; 161]. Константы обмена уменьшаются по мере увеличения числа метильных заместителей в молекуле ЧАС, при этом характер изменения констант обмена с увеличением числа метильных заместителей зависит от природы обменивающихся ионов. При обмене тетрароданоцинкат-иона на гидрофильные ионы (F^- , CH_3COO^- , HCO_3^- , Cl^-) константы обмена уменьшаются на 5,6–8 порядков.

Максимальный эффект уменьшения константы обмена при замене ТНОДА на ТМ наблюдается для наиболее гидрофильного иона (F^-) и достигает 8 порядков. В то же время константы обмена липофильных ионов большого размера (DNF^- , Pic^- , ClO_4^- , SCN^-) на тетрароданоцинкат уменьшаются всего на 1,5–0,5 порядка, а для некоторых ионов (Pic^- , SCN^-) при переходе от ДОМ к ДМО наблюдается эффект незначительного увеличения констант обмена.

Таблица 2.8

Расчетные значения логарифмов условных констант обмена $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$
на различные анионы $\lg K'_{2A-}^{\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}}$ в системе вода – толуол

Анион	$\lg K'_{2A-}^{\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}}$				
	ТНОДА	ТО	ДОМ	ДМО	ТМ
F^-	27,54	—	—	—	19,60
CH_3COO^-	24,70	23,72	21,25	19,85	18,19
HCO_3^-	24,26	23,52	21,61	19,97	17,99
Cl^-	21,54	20,86	19,01	17,45	15,95
Br^-	18,19	17,52	16,19	15,85	14,85
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	17,86	17,44	16,29	15,45	14,73
NO_3^-	16,90	16,44	15,59	15,01	14,38
CCl_3COO^-	14,14	13,46	12,31	11,85	11,39
I^-	14,01	13,48	12,69	11,95	11,66
SCN^-	12,71	12,05	11,32	11,49	11,04
ClO_4^-	11,15	10,41	10,32	9,51	9,56
DNF^-	9,47	8,80	8,59	7,99	8,47
Pic^-	4,33	3,48	3,59	3,85	3,75

В результате наблюдается сильное нивелирование обменного ряда при увеличении числа метильных заместителей у атома азота в молекуле ЧАС. Например, в случае ТНОДА константы обмена тетрароданоцинкатиона на пикрат и гидрокарбонат различаются на 20 порядков, тогда как для моно-, ди- и триметильных ЧАС различие соответствующих констант обмена составляет 18, 16 и 14 порядков соответственно.

Таким образом, нивелирующий эффект в данном случае составляет 6 порядков. Характерно, что для ЧАС различного строения, но содержащих алкильные заместители больших размеров (ТНОДА и ТО), константы обмена мало зависят от природы ЧАС.

Как уже отмечалось в 2.2, роданидные комплексы лантаноидов экстрагируются растворами ЧАС в виде однозарядных анионов $\text{Me}(\text{NCS})_4^-$.

Было установлено, что экстрагируемость роданидных комплексов лантаноидов толуольными растворами ТБОДА значительно ниже, чем для остальных изученных металлов (табл. 2.9).

Таблица 2.9

Условные константы обмена роданидных комплексов лантаноидов $K_{Pic^-}^{Me(SCN)_4^-}$ раствором ТБОДА в толуоле ($C_{0,SCN} = 1,0$ моль/л)

Лантаноид	$K_{Pic^-}^{Me(SCN)_4^-}$	$K_{SCN^-}^{Me(SCN)_4^-}$	$\lg K_{SCN^-}^{Me(SCN)_4^-}$
La	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10$	1,13
Ce	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^2$	2,32
Pr	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10$	1,41
Nb	$5,1 \cdot 10^{-4}$	7,0	0,84
Sm	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10$	1,15
Eu	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10$	1,18
Dy	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^2$	2,65
Ho	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^2$	2,23
Er	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^2$	2,59
Tm	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^2$	2,96
Yb	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^2$	2,34
Lu	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$9,2 \cdot 10^2$	2,96

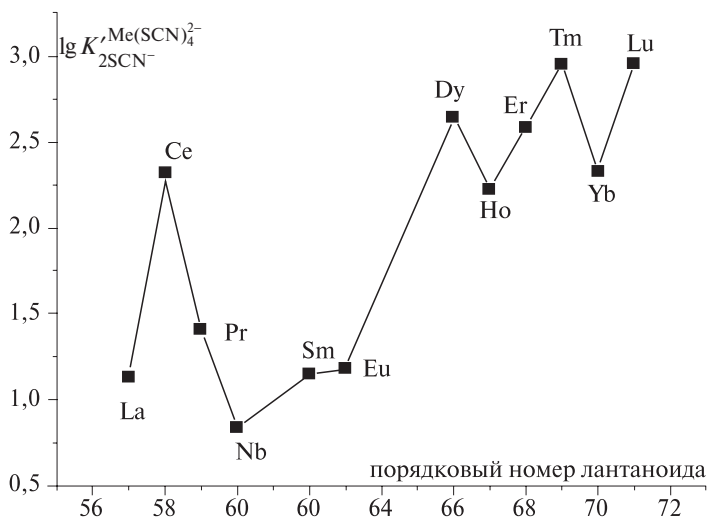


Рис. 2.11. Зависимость условных констант обмена $K_{SCN^-}^{Me(SCN)_4^-}$ роданидных комплексов лантаноидов растворами ТБОДА в толуоле от порядкового номера металла

Так, константы обмена роданид-ионов на роданидные комплексы лантаноидов при фоновой концентрации лиганда 1,0 моль/л составляют порядка 10^0 – 10^2 . При этом константы обмена $K_{\text{SCN}^-}^{\text{Me}(\text{SCN})_4^-}$ для последних лантаноидов в изученном ряду (Dy – Lu) в 10–100 раз выше, чем для первых членов этого ряда (La – Lu). Однако плавного увеличения константы обмена $K_{\text{SCN}^-}^{\text{Me}(\text{SCN})_4^-}$ с увеличением порядкового номера лантаноида не наблюдается (рис. 2.11).

2.5. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА НА ЭКСТРАГИРУЕМОСТЬ РОДАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ СОЛЯМИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ

На рис. 2.12–2.15 изображены билогарифмические зависимости величин условных констант обмена пикрат-иона на роданидные комплексы металлов $K_{2\text{Pic}^-}^{\text{Me}(\text{SCN})_4^{2-}}$ от концентрации лиганда растворами ДДАЭ-β-ТДА в различных растворителях.

Как видно из рисунков, существенное влияние на сродство роданидных комплексов металлов к фазе жидкого анионообменника оказывает природа самого металла.

Как говорилось выше, при низких концентрациях роданид-ионов (до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) условная константа обмена роданидных комплексов Cu (II) и Hg (II) больше, чем условные константы обмена роданидных комплексов кобальта (II) и кадмия. Однако при концентрации роданид-ионов более $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л картина меняется на обратную. Как и в случае толуольных растворов, для меди (II) и ртути (II) при концентрации роданид-ионов более $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л константы обмена не зависят от концентрации лиганда в изученных растворителях. Это также может быть объяснено большой прочностью комплексов $\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}$ и $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ и, как следствие, нахождением этих металлов практически полностью в форме $\text{Me}(\text{NCS})_4^{2-}$ при более низких концентрациях роданид-ионов, чем в случае других металлов.

При высоких концентрациях лиганда условные константы обмена становятся величинами постоянными и практически равными термодинамическим константам обмена, поскольку $\alpha \approx 1$.

Как видно из полученных данных (рис. 2.12–2.15), при высоких концентрациях лиганда экстрагируемость цинка и кобальта значительно выше, чем для других металлов.

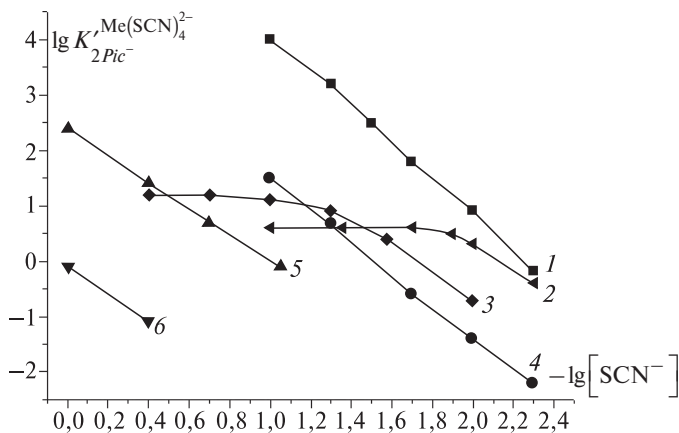


Рис. 2.12. Билогарифмическая зависимость условных констант обмена $K'_{2\text{Pic}^-}^{\text{Me}(\text{SCN})_4^{2-}}$ от концентрации роданид-ионов для растворов ДДАЭ-β-ТДА в декане:
 1 – $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$, 2 – $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$, 3 – $\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}$, 4 – $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$,
 5 – $\text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-}$, 6 – $\text{Ni}(\text{SCN})_4^{2-}$

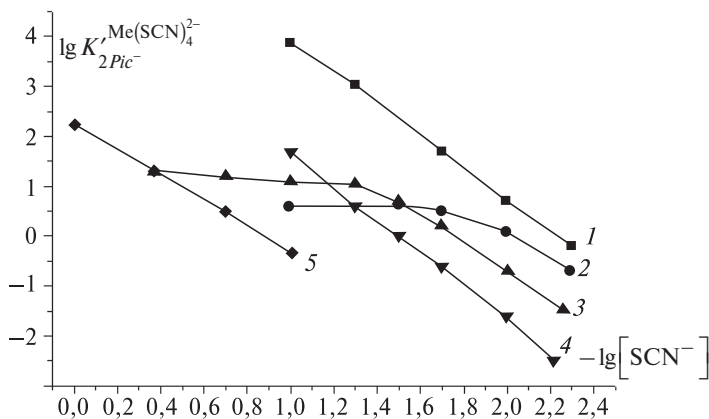


Рис. 2.13. Билогарифмическая зависимость условных констант обмена $K'_{2\text{Pic}^-}^{\text{Me}(\text{SCN})_4^{2-}}$ от концентрации роданид-ионов для растворов ДДАЭ-β-ТДА в октане:
 1 – $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$, 2 – $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$, 3 – $\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}$,
 4 – $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$, 5 – $\text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-}$

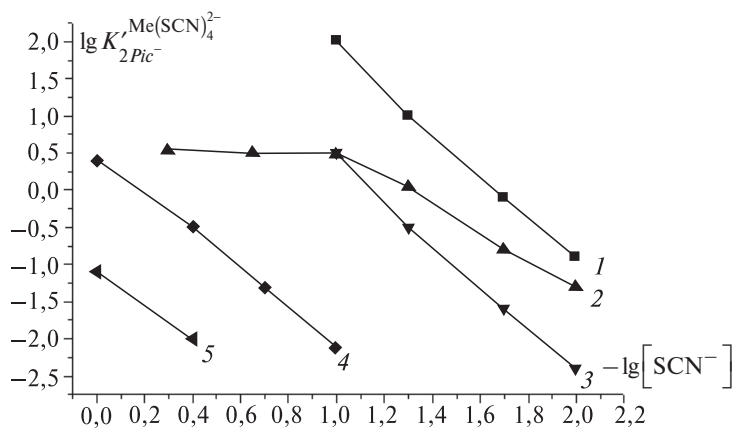


Рис. 2.14. Билогарифмическая зависимость условных констант обмена $K'_{2Pic^-}^{\text{Me}(\text{SCN})_4^{2-}}$ от концентрации роданид-ионов для растворов ДДАЭ-β-ТДА в толуоле:
 1 – $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$, 2 – $\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}$, 3 – $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$,
 4 – $\text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-}$, 5 – $\text{Ni}(\text{SCN})_4^{2-}$

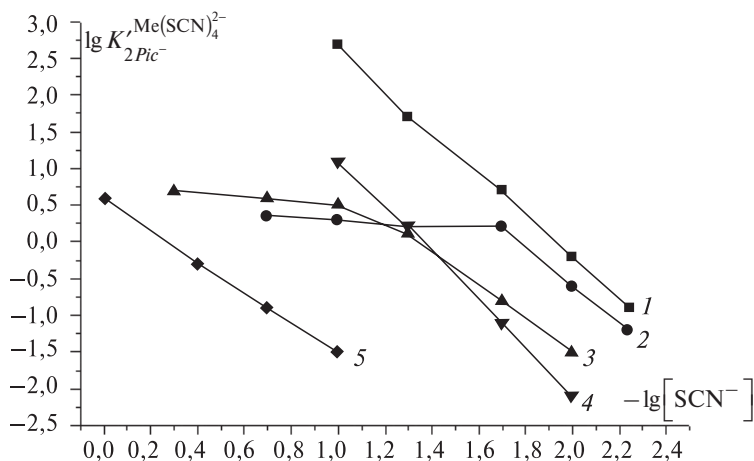


Рис. 2.15. Билогарифмическая зависимость условных констант обмена $K'_{2Pic^-}^{\text{Me}(\text{SCN})_4^{2-}}$ от концентрации роданид-ионов для растворов ДДАЭ-β-ТДА в CCl_4 :
 1 – $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$, 2 – $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$, 3 – $\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}$,
 4 – $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$, 5 – $\text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-}$

Для объяснения резкого различия в экстрагируемости роданидных комплексов металлов можно использовать данные рентгеноструктурных исследований [60], из которых известно, что металлы первого переходного периода (Zn, Co) образуют связи с роданид-ионом через атом азота, причем для кобальта возможна координация по двум типам, в то время как металлы второй половины II и III переходных периодов (Cd, Ni, Fe, Cu, Hg, Pd и др.) образуют с SCN-группами связь Me — S. Из двух этих форм первая более гидрофобна и лучше экстрагируется, и, видимо, цинк и кобальт преимущественно находятся в этой форме, а кадмий, никель, медь, ртуть и палладий — во второй.

В работе [155] проведено исследование анионообменной экстракции роданидных комплексов металлов подгруппы цинка. Так как двухзарядные комплексы являются наиболее насыщенными по лиганду, то их мольная доля должна увеличиваться с ростом концентрации роданид-ионов. Как и отмечалось в разделе 2.4, условные константы обмена должны подчиняться этой закономерности (рис. 2.16).

Так как все исследованные металлы экстрагируются в виде двухзарядных анионов $\text{Me}(\text{NCS})_4^{2-}$, то для сравнения их экстрагируемости удобно использовать концентрационные константы обмена (табл. 2.10).

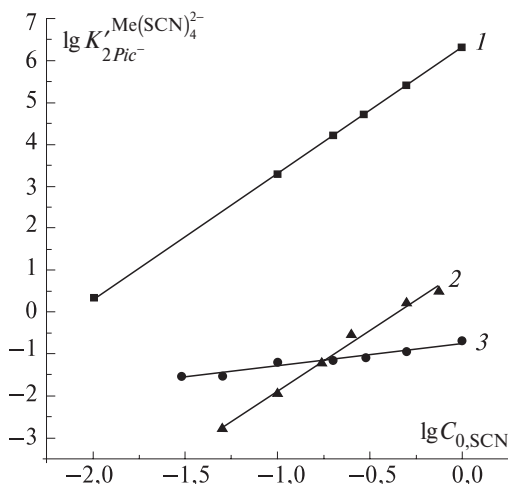


Рис. 2.16. Зависимость условных констант обмена тиоцианатных комплексов металлов от концентрации тиоцианат-ионов в водной фазе:
1 — Zn, 2 — Cd, 3 — Hg [155]

Таблица 2.10

Концентрационные константы обмена роданидных комплексов цинка, кадмия, ртути на пикрат-ионы и значения логарифмов полных констант устойчивости комплексов $\text{Me}(\text{NCS})_4^{2-}$ [155]

Катион	$K_{2\text{Pic}^-}^{\text{Me}(\text{SCN})_4^{2-}}$	$\lg K_{2\text{Pic}^-}^{\text{Me}(\text{SCN})_4^{2-}}$	$\lg \beta_4$
Zn^{2+}	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^6$	6,40	3,02
Cd^{2+}	$2,1 \pm 0,1$	0,32	2,91
Hg^{2+}	$0,16 \pm 0,02$	−0,81	21,2

Как видно из табл. 2.10, для исследованных металлов подгруппы цинка корреляция устойчивость — экстрагируемость практически отсутствует. Наиболее устойчивые тиоцианатные комплексы ртути (II) экстрагируются хуже всего, и наоборот, неустойчивые тиоцианатные комплексы цинка обладают очень высокой экстрагируемостью и по этой причине используются для разработки высокоселективных тетрароданоцинкат-селективных электродов.

Этот факт объясняется, по всей видимости, различным строением тиоцианатных комплексов [13; 31; 38–48; 50; 52–55; 56–59]. Результаты исследования водных растворов роданидов *d*-металлов методом ИК-спектроскопии приведены в разделе 2.7 данной главы.

2.6. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ВЕЛИЧИНЫ КОНСТАНТ ОБМЕНА

В табл. 2.11–2.18 представлены значения условных констант обмена роданидных комплексов металлов на роданид-ионы и роданид-ионов на пикрат-ионы в различных растворителях.

Из табл. 2.11–2.16 видно, что значения $K_{2\text{SCN}^-}^{\text{Me}(\text{SCN})_4^{2-}}$ в случае растворов ТБОДА и ДДАЭ-β-ТДА в одинаковых растворителях очень близки, т. е. экстракционная способность этих ионообменников одинакова. Высокие значения $K_{2\text{SCN}^-}^{\text{Me}(\text{SCN})_4^{2-}}$, наблюдаемые в случае использования в качестве растворителей ЧАС алифатических углеводов, обусловлены природой этих растворителей.

Хорошая растворимость солей ДДАЭ-β-ТДА в малополярных алифатических углеводородах, таким образом, открывает новые возможности значительного повышения экстрагируемости роданидных комплексов металлов солями ЧАО.

На основании полученных данных был установлен следующий ряд экстрагируемости роданидных комплексов металлов солями ДДАЭ-β-ТДА: декан > октан > гексан > четыреххлористый углерод > толуол > хлороформ.

Природа органического растворителя оказывает сильное влияние на сродство роданидных комплексов металлов к фазе жидкого анионообменника. В общем случае уменьшение сольватирующей способности растворителя приводит к увеличению анионообменного сродства. Так, при переходе от хлороформа к декану условная константа обмена $K'_{2\text{SCN}^-}^{\text{Me}(\text{SCN})_4^{2-}}$ увеличивается на 4–5 порядков (рис. 2.17).

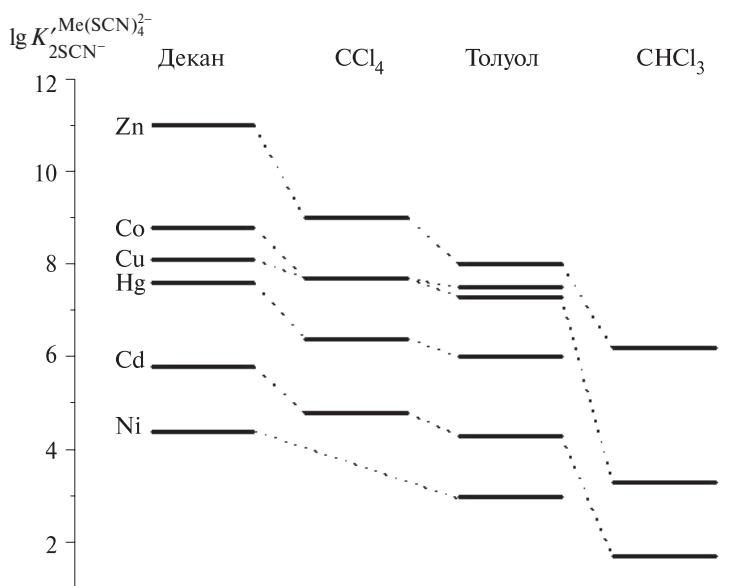


Рис. 2.17. Влияние природы растворителя на условные константы обмена роданидных комплексов металлов $K'_{2\text{SCN}^-}^{\text{Me}(\text{SCN})_4^{2-}}$ (ионообменник — ДДАЭ-β-ТДА)

Поскольку реально используемые ПВХ мембраны значительно более полярны по сравнению с толуолом, представляло интерес исследовать влияние полярного растворителя на ионообменные равновесия. С этой целью была изучена анионообменная экстракция в бинарной смеси толуол – *n*-гептанол, содержащей 5 %об. *n*-гептанола. Полученные данные обобщены в табл. 2.19 и 2.20 [56].

Таблица 2.11

Условные константы обмена $K'_{2\text{SCN}^-}{}^{\text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-}}$ для растворов солей ДДАЭ-β-ТДА [16]

C_{SCN^-} , моль/л	Декан	Октан	Гексан	CCl_4	Толуол	CH_3Cl
0,1	$(7,0 \pm 0,2) \cdot 10^5$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^5$	$(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^5$	$(6,0 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^4$	—
0,2	$(6,0 \pm 0,2) \cdot 10^6$	$(4,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^5$	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^5$	$(6,0 \pm 0,2) \cdot 10^2$
0,4	$(3,5 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(4,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^3$
1,0	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$(3,5 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(4,0 \pm 0,1) \cdot 10^4$

Таблица 2.12

Условные константы обмена $K'_{2\text{SCN}^-}{}^{\text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-}}$ растворами солей ДДАЭ-β-ТДА и ТБОДА

C_{SCN^-} , моль/л	ДДАЭ-β-ТДА					ТБОДА	
	декан	октан	гексан	CCl_4	толуол	CHCl_3	толуол
$5 \cdot 10^{-3}$	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$(3,2 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^7$	—	$(9,9 \pm 0,2) \cdot 10^4$	—	$(7,8 \pm 0,2) \cdot 10^6$
$1 \cdot 10^{-2}$	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$(6,9 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(5,5 \pm 0,2) \cdot 10^7$
$2 \cdot 10^{-2}$	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{10}$	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$(3,1 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(4,4 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(8,4 \pm 0,2) \cdot 10^8$
$5 \cdot 10^{-2}$	$(3,7 \pm 0,1) \cdot 10^{11}$	$(7,0 \pm 0,2) \cdot 10^{10}$	$(5,4 \pm 0,2) \cdot 10^{10}$	$(3,1 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$(8,0 \pm 0,2) \cdot 10^8$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^5$	$(8,7 \pm 0,2) \cdot 10^9$
$1 \cdot 10^{-1}$	$(3,4 \pm 0,1) \cdot 10^{12}$	$(7,0 \pm 0,2) \cdot 10^{11}$	$(5,2 \pm 0,2) \cdot 10^{11}$	$(2,8 \pm 0,1) \cdot 10^{10}$	$(5,6 \pm 0,2) \cdot 10^9$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(7,5 \pm 0,2) \cdot 10^{10}$

Таблица 2.13

Условные константы обмена $K'_{2\text{SCN}^-}{}^{\text{Ni}(\text{SCN})_4^{2-}}$ растворами солей ДДАЭ-β-ТДА

C_{SCN^-} , моль/л	Декан	Толуол
0,1	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^4$	$(2,9 \pm 0,1) \cdot 10^3$
0,2	$(8,4 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^4$
0,4	$(4,7 \pm 0,1) \cdot 10^5$	$(8,0 \pm 0,2) \cdot 10^4$
1,0	$(4,6 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(5,7 \pm 0,1) \cdot 10^5$

Таблица 2.14

Условные константы обмена $K'_{2SCN}^{Hg(SCN)_4^-}$ для растворов солей ДДАЭ-β-ТДА и ТБОДА [16]

C_{SCN^-} , моль/л	ДДАЭ-β-ТДА				ТБОДА	
	декан	октан	CCl_4	толуол	CCl_4	толуол
$2 \cdot 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^5$	—	$(8,0 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^4$	$(2,6 \pm 0,1) \cdot 10^3$
$5 \cdot 10^{-3}$	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(6,0 \pm 0,2) \cdot 10^4$	—	$(3,1 \pm 0,1) \cdot 10^4$
$1 \cdot 10^{-2}$	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(8,0 \pm 0,2) \cdot 10^6$	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^5$	$(3,5 \pm 0,1) \cdot 10^5$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(3,6 \pm 0,1) \cdot 10^5$
$2 \cdot 10^{-2}$	$(6,0 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$
$5 \cdot 10^{-2}$	$(3,5 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$
$1 \cdot 10^{-1}$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(3,5 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(3,8 \pm 0,1) \cdot 10^6$

Таблица 2.15

Условные константы обмена $K'_{2SCN}^{Co(SCN)_4^{2-}}$ для растворов солей ДДАЭ-β-ТДА и ТБОДА [16]

C_{SCN^-} , моль/л	ДДАЭ-β-ТДА				ТБОДА	
	декан	октан	CCl_4	толуол	$CHCl_3$	толуол
$2 \cdot 10^{-3}$	$(6,0 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^2$	—	—
$5 \cdot 10^{-3}$	$(4,0 \pm 0,1) \cdot 10^4$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^4$	$(6,0 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(6,0 \pm 0,2) \cdot 10^3$	—	—
$1 \cdot 10^{-2}$	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^5$	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^5$	$(6,0 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(4,0 \pm 0,1) \cdot 10^4$	—	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^4$
$2 \cdot 10^{-2}$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^6$	—	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^5$	—	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^5$
$5 \cdot 10^{-2}$	$(4,0 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^6$
$1 \cdot 10^{-1}$	$(6,0 \pm 0,2) \cdot 10^8$	$(3,5 \pm 0,1) \cdot 10^8$	—	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^7$

Таблица 2.16

Условные константы обмена $K', \text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}$ и $K', \text{Pd}(\text{SCN})_4^{2-}$ растворами солей ДДАЭ-β-ТДА и ТБОДА

C_{SCN^-} , моль/л	$K', \text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}$ ДДАЭ-β-ТДА			$K', \text{Pd}(\text{SCN})_4^{2-}$ ТБОДА
	декан	CCl_4	толуол	толуол
$1 \cdot 10^{-3}$	$(2,8 \pm 0,1) \cdot 10^4$	—	$(9,9 \pm 0,2) \cdot 10^3$	—
$5 \cdot 10^{-3}$	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^5$	$(6,9 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(2,6 \pm 0,1) \cdot 10^4$	—
$1 \cdot 10^{-2}$	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^5$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^5$	$3,62 \cdot 10^4$
$5 \cdot 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(7,9 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(4,6 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$3,45 \cdot 10^4$
$1 \cdot 10^{-1}$	$(4,6 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(3,4 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$3,12 \cdot 10^4$
$5 \cdot 10^{-1}$	$(7,4 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(5,4 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(3,7 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$2,93 \cdot 10^4$

Таблица 2.17

Значения констант обмена $K_{\text{SCN}^-}^{\text{Pic}^-}$ растворами ДДАЭ-β-ТДА (концентрация SCN^- от 0,05 до 1,0 моль/л)

Растворитель	Значения	Растворитель	Значения
Декан	$(2,9 \pm 0,1) \cdot 10^3$	Хлороформ	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^3$
Гексан	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^3$	CCl_4	$(4,0 \pm 0,1) \cdot 10^3$
Октан	$(2,6 \pm 0,1) \cdot 10^3$	1-Бромнафталин	$(8,7 \pm 0,1) \cdot 10^3$
Толуол	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^3$	Дибутилфталат	$(6,5 \pm 0,1) \cdot 10^3$

Таблица 2.18

Значения констант обмена $K', \text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}$ и $K_{\text{SCN}^-}^{\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}}$ и констант экстракции роданидных комплексов цинка (ионообменник — раствор роданида тетрадециламмония в 1-БН)

C_{SCN^-} , моль/л	$K', \text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}$	α^*	K_{ex}	$K_{\text{SCN}^-}^{\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}}$	p_{Zn}
0,001	$2,6 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^{10}$	$2,6 \cdot 10^{13}$	$6,5 \cdot 10^{11}$	
0,005	$2,1 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^7$	$3,4 \cdot 10^{13}$	$10,5 \cdot 10^{11}$	
0,01	$2,4 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^{13}$	$7,2 \cdot 10^{11}$	$< 0,03$
0,02	$6,5 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^{13}$	$16,3 \cdot 10^{11}$	
0,1	$8,3 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^3$	—	$8,3 \cdot 10^{11}$	
0,5	$8,9 \cdot 10^{10**}$	$1,1 \cdot 10^1$	$1,6 \cdot 10^{13}$		

C_{SCN^-} , моль/л	$K'_{2\text{SCN}^-} \text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}$	α^*	K_{ex}	$K_{2\text{SCN}^-}^{\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}}$	p_{Zn}
1,0	$3,3 \cdot 10^{11**}$	3,0	$9,8 \cdot 10^{11}$		
2,0	$6,1 \cdot 10^{11**}$	1,6	$6,1 \cdot 10^{10}$		
3,0	$7,5 \cdot 10^{11**}$	1,3	$1,2 \cdot 10^{10}$		
4,0	$8,2 \cdot 10^{11**}$	1,2	$3,8 \cdot 10^9$		

*Значения ступенчатых констант обмена взяты из работ [78].

**Значения $K_{2\text{SCN}^-}^{\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}}$ рассчитаны по уравнению (2.30), остальные получены экспериментально.

Из рис. 2.18 видно, что для всех ЧАС константы обмена тетрародано-цинката на роданид существенно уменьшаются в присутствии добавки *n*-гептанола. Такая ситуация согласуется с известными закономерностями влияния «кислых» растворителей на анионообменную экстракцию [20; 23; 26; 107], согласно которым такие добавки приводят к повышению сродства фазы ЧАС к гидрофильным анионам. При этом происходит нивелирование зависимости констант обмена от природы катиона ЧАС.

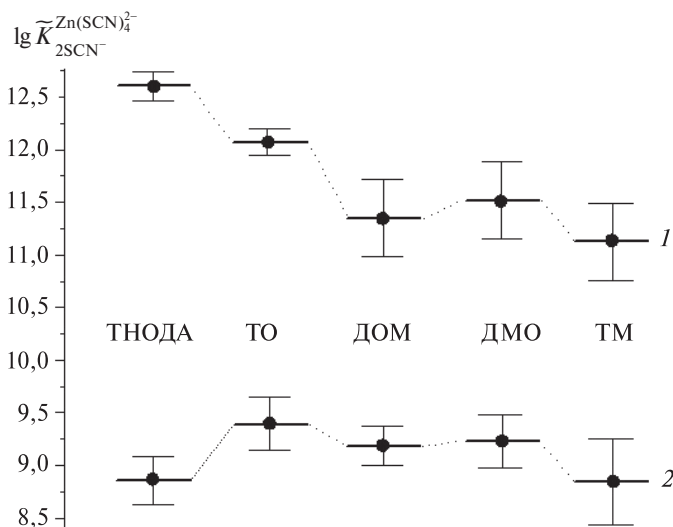


Рис. 2.18. Зависимость $\lg K'_{2\text{SCN}^-} \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ (1 – растворитель – толуол, 2 – растворитель – толуол + 5 % об. *n*-гептанола) от природы ЧАС [56]

Таблица 2.19

Значения $\lg K'_{2Pic^-} Zn(NCS)_4^{2-}$ для различных ЧАС в системе вода – толуол + 5 % об. *n*-гептанола [56]

ЧАС	$\lg K'_{2Pic^-} Zn(NCS)_4^{2-}$
ТНОДА	$2,42 \pm 0,12$
ТМ	$3,37 \pm 0,07$
ДМО	$3,27 \pm 0,13$
ДОМ	$3,28 \pm 0,11$
ТО	$2,78 \pm 0,16$

Таблица 2.20

Значения $\lg K_{SCN^-}^{Pic^-}$ для различных ЧАС в системе вода – толуол + 5 % об. *n*-гептанола [56]

ЧАС	$\lg K_{SCN^-}^{Pic^-}$
ТНОДА	$3,19 \pm 0,02$
ТМ	$2,74 \pm 0,17$
ДМО	$2,98 \pm 0,06$
ДОМ	$2,95 \pm 0,04$
ТО	$3,33 \pm 0,04$

В работе [156] исследовано влияние различных растворителей и их объемного содержания на экстрагируемость роданидных комплексов кобальта (II) и кадмия (II) (табл. 2.21).

Из табл. 2.21 видно, что увеличение доли гексана приводит к прямо пропорциональному увеличению концентрационных констант обмена

Таблица 2.21

Значения логарифмов концентрационных констант обмена роданидных комплексов кобальта (II) и кадмия (II) на пикрат-ион [156]

Объемная доля, %	Гексан		Хлороформ		<i>n</i> -Октанол	
	$\lg K'_{2Pic^-} Cd(SCN)_4^{2-}$	$\lg K'_{2Pic^-} Co(NCS)_4^{2-}$	$\lg K'_{2Pic^-} Cd(SCN)_4^{2-}$	$\lg K'_{2Pic^-} Co(NCS)_4^{2-}$	$\lg K'_{2Pic^-} Cd(SCN)_4^{2-}$	$\lg K'_{2Pic^-} Co(NCS)_4^{2-}$
0	0,60	2,64	0,60	2,64	0,60	2,64
10	0,62	2,63	0,26	2,39	–0,28	1,73
25	0,83	2,86	–0,11	2,06	–0,55	1,41
50	1,12	3,11	–0,65	1,24	–0,64	1,20
90	1,40	3,23	–1,55	0,20	–0,90	1,00

ионов $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ и $\text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-}$ на Pic^- -ион. Такое изменение экстрагируемости определяется величиной плотности заряда на поверхности металлокомплексного и пикрат-ионов. У металлокомплексных ионов электронная плотность будет ниже, и при разбавлении толуола гексаном их сольватация будет усиливаться по сравнению с сольватацией пикрат-ионов, что приводит к увеличению экстрагируемости комплексов.

При добавлении «кислых» растворителей — хлороформа и *n*-октанола — должен наблюдаться обратный эффект: с увеличением сольватирующей способности бинарного растворителя экстрагируемость пикрат-ионов возрастает, при этом константы обмена металлокомплексных ионов на этот ион уменьшаются. В случае добавок хлороформа зависимость пропорциональна (рис. 2.19), тогда как в толуольно-октанольных смесях зависимость более сложная, связанная с тем, что *n*-октанол является более сильной кислотой, чем хлороформ, и величина эффекта значительна до 50 % об. содержания спирта. При дальнейшем увеличении содержания октилового спирта эффект снижения экстрагируемости металлокомплексов нивелируется. Причину такой сложной зависимости можно объяснить димеризацией *n*-октанола в органической фазе. Расчеты показывают, что вследствие димеризации доля мономерного спирта составляет менее 10 % [156].

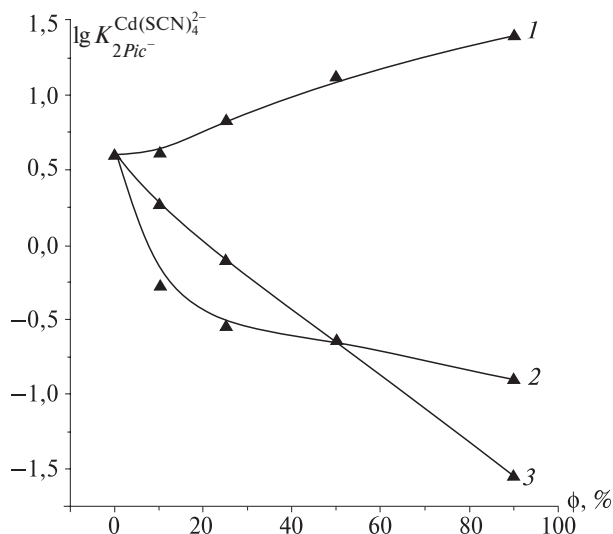


Рис. 2.19. Влияние добавок гексана (1), *n*-октанола (2) и хлороформа (3) к толуольному раствору пикрата ТНОДА на экстрагируемость тиоцианатных комплексов кадмия [156]

На рис. 2.20 представлены зависимости, отражающие влияние добавок гексана (1), *n*-октанола (2) и хлороформа (3) к толуольному раствору пикрата ТНОДА на экстрагируемость тиоцианатных комплексов кадмия с учетом димеризации *n*-октанола. Наибольший дифференцирующий эффект при экстракции металлокомплексов пикратом ТНОДА достигается при добавлении гексана, при добавлении «кислых» растворителей — нивелирование анионообменной экстракции, поэтому «кислые» растворители нельзя использовать для экстракции роданидных комплексов кобальта и кадмия. «Кислые» растворители резко усиливают конкурирующую реакцию экстракции фоновых тиоцианат-ионов (рис. 2.21) [156].

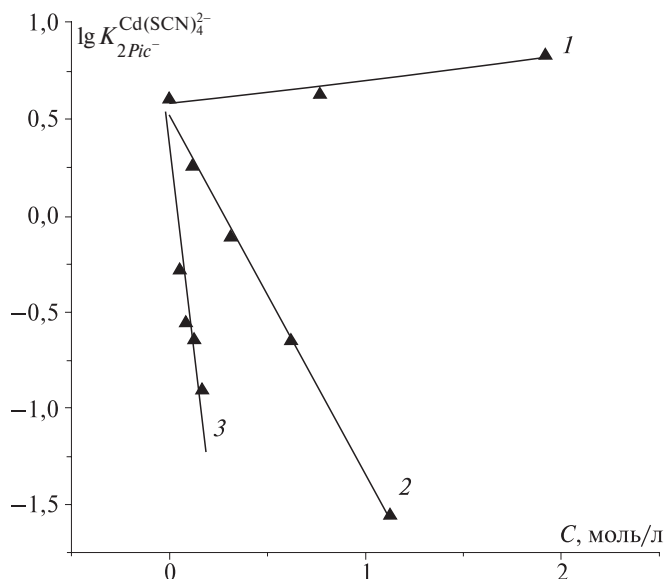


Рис. 2.20. Влияние добавок гексана (1), хлороформа (2) и *n*-октанола (3) к толуольному раствору пикрата ТНОДА на экстрагируемость тиоцианатных комплексов кадмия с учетом димеризации *n*-октанола [156]

Установлено [155], что добавки гексана к толуольному раствору пикрата ТНОДА для всех металлов приводят к возрастанию экстрагируемости их тиоцианатных комплексов. На рис. 2.22 приведены зависимости $\lg \tilde{K}_{2Pic}^{Zn(SCN)_4^{2-}} - \lg C_S$ для тиоцианатных комплексов цинка.

При использовании 90 % об. гексана в смеси с толуолом условные константы обмена увеличиваются для цинка на 0,5 порядка, для кадмия

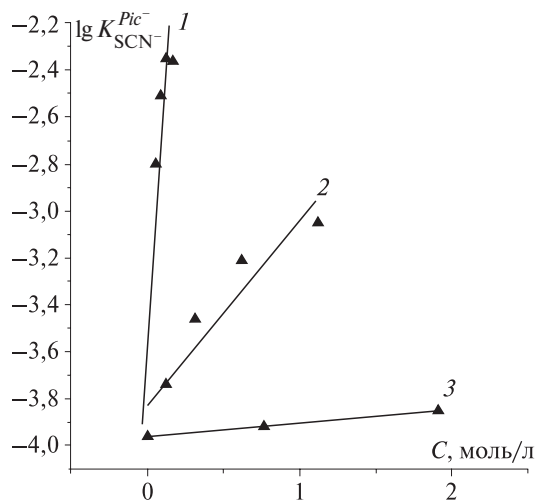


Рис. 2.21. Влияние добавки *n*-октанола (1), хлороформа (2) и гексана (3) к толуольному раствору пикрата ТНОДА на экстрагируемость тиоцианат-ионов с учетом димеризации *n*-октанола [156]

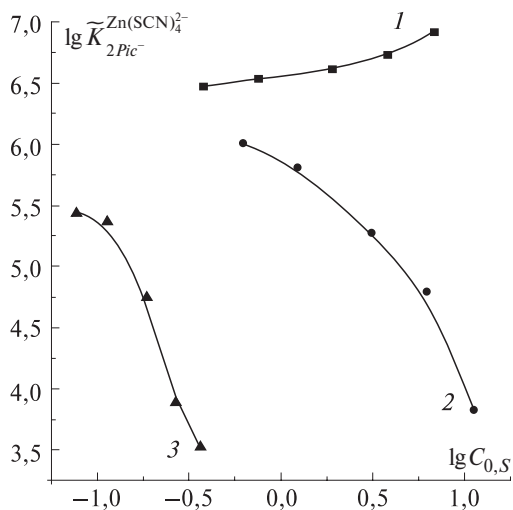


Рис. 2.22. Влияние добавки гексана (1), хлороформа (2) и *n*-октанола (3) к толуольному раствору пикрата ТНОДА на экстрагируемость роданидных комплексов цинка [155]

и ртути — на порядок, т. е. происходит дифференцирование обменных свойств исследованных металлокомплексов и пикрат-анионов.

Влияние добавки «кислых» органических растворителей — хлороформ и *n*-октанола — аналогично описанному в работе [155].

Оптимальный растворитель для экстракционного извлечения тиоцианатных комплексов металлов подгруппы цинка — гексан и аналогичные предельные углеводороды. «Кислые» растворители — хлороформ и высшие спирты — не только понижают сродство тиоцианатных комплексов кобальта и кадмия к пикрату ТНОДА, но одновременно резко усиливают конкурирующую реакцию экстракции фоновых тиоцианат-анионов.

2.7. ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ РОДАНИДОВ *d*-МЕТАЛЛОВ

Ранее было показано [16], что способ координации SCN^- во многом определяет характер анионообменной экстракции роданидных комплексов металлов ЧАС. Интерес к спектрометрическому изучению водных растворов роданидных комплексов металлов обусловлен тем, что было обнаружено сильное влияние фоновой концентрации KNCS на селективность $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ и $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ на основе ЧАС к потенциально определяющим ионам $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ и $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ в присутствии мешающих комплексов $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ и $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ соответственно [44; 46; 47; 57]. Эффект в работах объясняется тем, что при варьировании фоновой концентрацией KNCS меняется координация NCS^- с ионами Co^{2+} , в результате при низких фоновых концентрациях KNCS (0,05–0,5 моль/л) в сродстве к фазе мембраны электродов доминируют $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$, при высоких (1,0 моль/л и более) — $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$, тем более что увеличение доли $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ напрямую связано с увеличением концентрации KNCS .

Таким образом, на фоне 0,1 моль/л KNCS стало возможным селективное определение цинка в присутствии кобальта, на фоне 2,0 моль/л KNCS — кобальта в присутствии цинка [46; 47]. Взаимное и сильное мешающее влияние кобальта и цинка на селективность соответствующих электродов обусловлено близкой устойчивостью их роданидных комплексов.

Известно, что роданидная (тиоцианатная) группа может координироваться с металлами через азот (по изотиоцианатному типу) или серу (по тиоцианатному типу) [60; 162; 163]. Анализ литературных источников [163–167] показал, что данных по ИК-спектрометрическому изуче-

нию водных растворов роданидов *d*-металлов недостаточно, и в основном крупные исследования были проведены еще в 50–70-е гг. XX в. Эти исследования были посвящены изучению кристаллических роданидов металлов: Mn(II), Co(II), Zn, Ni(II), Pb(II), Ba, K, Hg(II); кристаллических тетрароданидов и гексароданидов Zn, Cd и их водных растворов.

В данном разделе внимание сосредоточено на результатах исследований методами ИК- и видимой спектроскопии водных растворов роданидных комплексов Mn(II), металлов подгруппы цинка и железа, установлении взаимосвязи между строением их роданидных комплексов и селективностью $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ и $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ на основе ЧАС.

Отнесение найденных колебательных частот NCS^- , воды, NO_3^- проводили исходя из известных принципов [60, 162] и некоторых экспериментальных данных, приведенных в работах [163–167].

В ИК-спектре раствора роданида цинка (рис. 2.23, (1)) наблюдается нечетко расщепленная полоса $\nu(\text{CN})$ высокой интенсивности около 2065 и 2088 см^{-1} , что позволяет сделать вывод, что Zn^{2+} связан с NCS^- по изотиоцианатному типу. Очень слабая полоса 1098 см^{-1} относится к веерным колебаниям молекул H_2O , координированных с Zn^{2+} . Возможно, возникшее расщепление полосы $\nu(\text{CN})$ объясняется некоторым искажением ионов $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ [164; 165]. При увеличении концентрации KNCS в ИК-спектре (рис. 2.23, (2)) исчезает полоса 1098 см^{-1} , расщепления полосы $\nu(\text{CN})$ не наблюдается. В спектре остается только одна полоса 2053 см^{-1} , однозначно указывающая на координацию Zn^{2+} с NCS^- через азот.

В ИК-спектре раствора роданида кобальта (рис. 2.23, (3)) наблюдается средняя полоса $\nu(\text{CN})$ около 2104 см^{-1} и плечо около 2134 см^{-1} , что указывает на связь Co^{2+} с NCS^- через серу. В этом же спектре обнаружено плечо около 2071 см^{-1} , указывающее на координацию Co^{2+} с NCS^- через азот, и полоса 1093 см^{-1} , относящаяся к веерным колебаниям молекул H_2O , координированных с ионами Co^{2+} . Очень слабый перегиб $2\delta(\text{NCS})$ 966 см^{-1} относится к первому обертому NCS^- .

При увеличении концентрации KNCS до 1,0 моль/л в ИК-спектре раствора роданида кобальта (рис. 2.23, (4)) появляется полоса высокой интенсивности $\nu(\text{CN})$ 2058 см^{-1} , что указывает на связь ионов Co^{2+} с NCS^- через азот. Слабая полоса $2\delta(\text{NCS})$ 929 см^{-1} относится к первому обертому NCS^- . Перегиб 760 см^{-1} и слабая, но четкая полоса 730 см^{-1} могут быть отнесены к валентным колебаниям $\nu(\text{CS})$ NCS^- , координированной с Co^{2+} через серу.

В видимом спектре роданида кобальта (0,1–1,0 моль/л KNCS) наблюдается только один пик при 519 нм (рис. 2.24 (1)), характеризующий CoSCN^+ [168; 169].

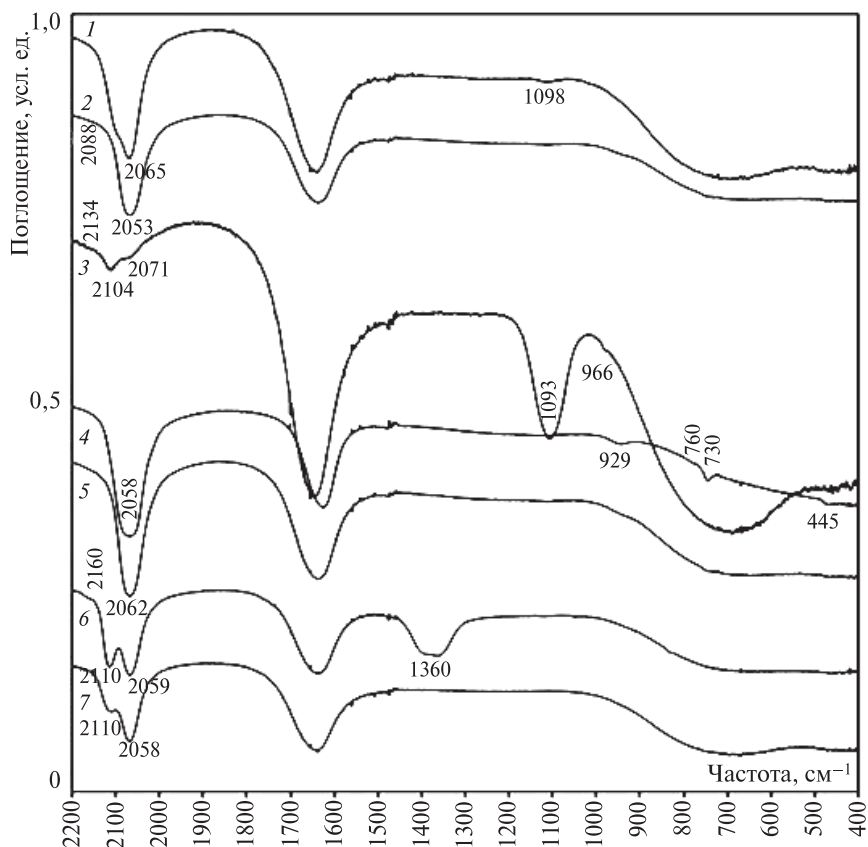


Рис. 2.23. ИК-спектры поглощения растворов: роданида цинка (0,1 моль/л SCN^-) (1), роданида цинка (1,0 моль/л SCN^-) (2), роданида кобальта (0,5 моль/л SCN^-) (3), роданида кобальта (1,0 моль/л SCN^-) (4), роданида кобальта (5,0 моль/л SCN^-) (5), роданида ртути (II) (0,1 моль/л SCN^-) (6), роданида марганца (II) (5,0 моль/л SCN^-) (7)

При дальнейшем увеличении концентрации лигандов (более 1,0 моль/л) в ИК-спектре раствора роданида кобальта (рис. 2.23, (5)) наблюдается только высокоинтенсивная полоса $\nu(\text{CN})$ 2062 cm^{-1} , что однозначно указывает на связь Co^{2+} с NCS^- через азот, и полностью исчезают полосы, отвечающие связи Co^{2+} с NCS^- через серу. Из спектров растворов роданида кобальта в видимой области (рис. 2.24 (2), (3), (4)) видно, что при увеличении концентрации лигандов увеличивается интенсивность пика в области 615 нм, который характеризует $\text{Co}(\text{NCS})_3^-$ и $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$.

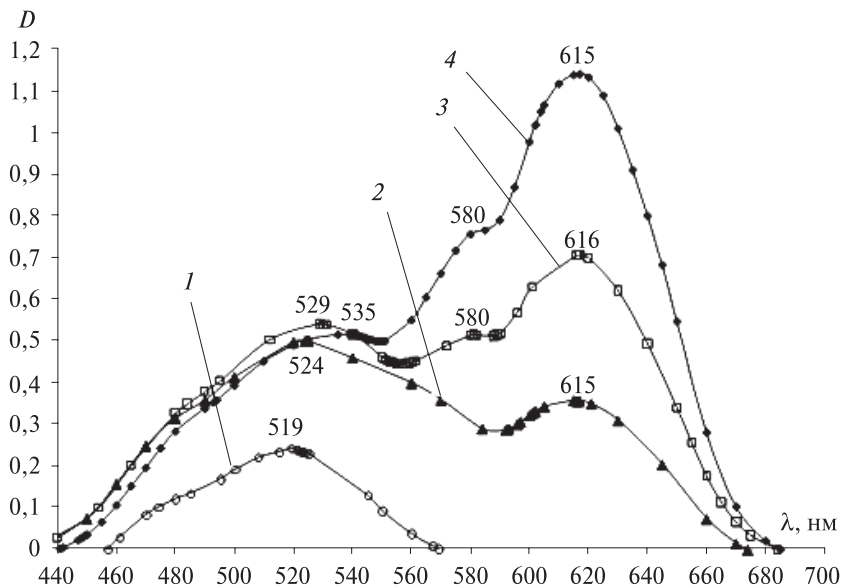


Рис. 2.24. Спектры поглощения роданида кобальта ($0,01$ моль/л Co^{2+}) при $C(\text{SCN}^-)$, моль/л:
1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 3,0; 4 – 5,0

Также наблюдаются слабые пики (плато) при 580 нм, относящиеся к $\text{Co}(\text{NCS})_2^0$ [168; 169]. При концентрации $1,0$ – $2,0$ моль/л KNCS и менее пик при 580 нм не наблюдается.

В ИК-спектре водного раствора роданида ртути (II), как при концентрации $0,1$ моль/л KNCS (рис. 2.23, (6)), так и более, наблюдаются две полосы: $\nu(\text{CN})$ 2110 см^{-1} , однозначно указывающая на связь Hg^{2+} с NCS^- через серу, и 2059 см^{-1} , согласно [170] относящаяся к несвязанным с Hg^{2+} роданид-ионам. Интенсивная полоса 1360 см^{-1} относится к валентным колебаниям $\nu_3(\text{NO}_3^-)$.

Для надежного выявления в ИК-спектрах роданида марганца (II) характеристических полос необходимо создавать более высокие, чем $0,1$ – $0,5$ моль/л, концентрации лигандов. В ИК-спектре раствора роданида марганца (рис. 2.23, (7)) наблюдается полоса $\nu(\text{CN})$ 2058 см^{-1} с плечом около 2110 см^{-1} , на основании чего можно говорить о смешанной координации NCS^- с Mn^{2+} .

При более низких концентрациях KNCS ($1,0$ – $2,0$ моль/л) в ИК-спектре роданида марганца (II) (рис. 2.25, (1)) наблюдается очень интенсивная полоса 2118 см^{-1} , отвечающая координации NCS^- -группы с Mn^{2+} .

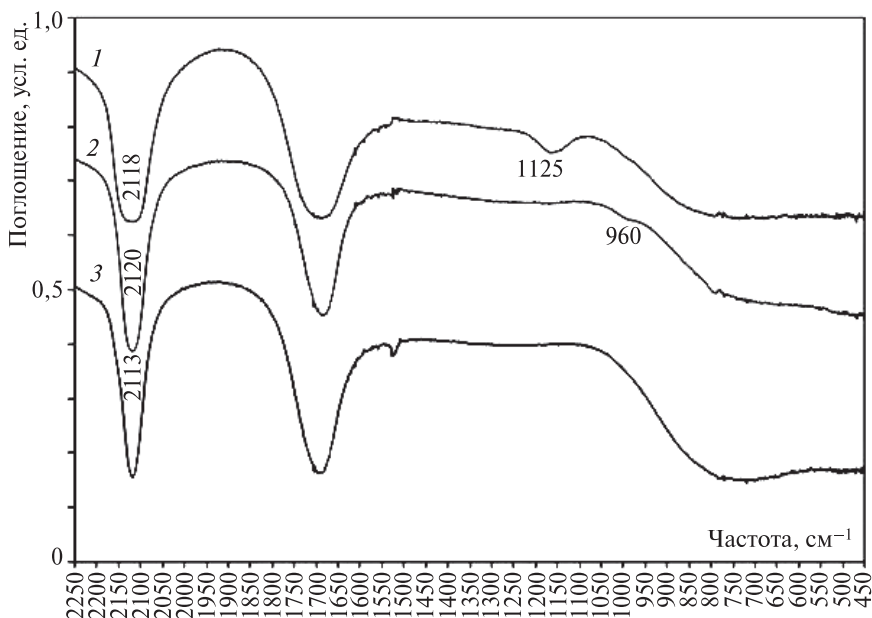


Рис. 2.25. ИК-спектры поглощения растворов: роданида марганца (II) (2,0 моль/л SCN^-) (1), роданида кадмия (0,1 моль/л SCN^-) (2), роданида никеля (II) (0,1 моль/л SCN^-) (3)

через серу. В спектре также наблюдается полоса 1125 см^{-1} , которая может быть отнесена к колебаниям молекул H_2O , координированных с Mn^{2+} .

В спектрах растворов роданида кадмия (рис. 2.25, (2)) и никеля (II) (рис. 2.25, (3)) при концентрациях 0,1 моль/л и более наблюдаются только полосы валентных колебаний $\nu(\text{CN})$ около $2120\text{--}2113\text{ см}^{-1}$, т. е. Ni^{2+} и Cd^{2+} связаны с NCS^- через серу. В спектре роданида кадмия наблюдается также перегиб $2\delta(\text{NCS})$ 960 см^{-1} , который относится к первому обертоу NCS^- . ИК-спектр раствора роданида железа (II) имеет одну интенсивную характеристическую полосу $\nu(\text{CN})$ 2120 см^{-1} , такую же, как и в спектре роданида никеля (II). Во всех спектрах в области $1650\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ имеются высокоинтенсивные полосы, относящиеся к деформационным колебаниям H_2O .

Таким образом, ионы Ni^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} координируют NCS^- через серу, ионы Zn^{2+} — через азот, тогда как Mn^{2+} и Co^{2+} координируют NCS^- как по тиоцианатному, так и изотиоцианатному типу в зависимости от концентрации KNCS в растворе.

Полученные результаты согласуются с теорией жестких и мягких кислот и оснований [171]. Ионы Co^{2+} (как и Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+}) относят к промежуточным кислотам, поэтому возможна их координация с NCS^- по двум типам. Ионы Hg^{2+} , Cd^{2+} относятся к типичным мягким кислотам, поэтому координируют NCS^- только через серу (как мягкое основание). Несмотря на то что ионы Mn^{2+} относятся к жестким кислотам, они могут координировать NCS^- по двум типам.

Способ координации напрямую влияет на селективность пленочных $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ и $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ на основе ЧАС, особенно к сильно мешающим ионам $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ и $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ соответственно, что будет рассмотрено в главе 3.

Обусловлено это тем, что наибольшим сродством к фазе мембраны электродов, как правило, обладают гидрофобные ионы. В случае роданидных комплексов более гидрофобными являются те соединения, в которых роданидная группа координирована с металлом через азот и внешними оказываются гидрофобные атомы серы.

Глава 3 РОДАНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ В ИОНОМЕТРИИ

3.1. ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЕВЫЕ СОЛИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ИОНОМЕТРИИ

Катионы большинства металлов образуют комплексы с органическими и неорганическими лигандами. Благодаря большим размерам и низкой плотности заряда анионные комплексы характеризуются хорошей экстрагируемостью, что предопределяет возможность их потенциометрического определения. Вследствие комплексообразования доля незакомплексованной формы ионов в растворе может быть малой и сильно зависеть от состава раствора. Для электродов, обратимых к анионным комплексам металлов, превращение металла в анионный комплекс достигается увеличением концентрации лигандов в растворе.

Как сообщалось ранее, высшие ЧАС нашли свое применение в ионометрии как ионообменники комплексных форм металлов, чаще галогенидных, цианидных, роданидных (CdBr_4^{2-} , CdCl_4^{2-} , HgI_3^- , HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} , BiI_4^- , PbI_3^- , ZnCl_4^{2-} , ZnBr_4^{2-} , Au(CN)_2^- , Au(CN)_4^- , Ag(CN)_2^- , Co(SCN)_4^{2-} , Zn(NCS)_4^{2-}) [4; 15; 36; 56; 57]. Селективность таких электродов на основе ЧАС определяется липофильностью комплексного иона, которая зависит от липофильности лигандов, например: $\text{HgI}_3^- > \text{HgBr}_3^- > \text{HgCl}_3^-$; $\text{CdI}_4^{2-} > \text{CdBr}_4^{2-} > \text{CdCl}_4^{2-}$. Если металл в различных валентных состояниях образует анионные комплексы с одинаковыми лигандами, то более липофильным будет комплекс, в котором степень окисления центрального атома больше, например $\text{Au(CN)}_4^- > \text{Au(CN)}_2^-$. Среди комплексов с одинаковыми лигандами более липофильным будет комплекс с центральным атомом большего размера, например $\text{Au(CN)}_2^- > \text{Ag(CN)}_2^-$ [4; 15; 56].

Как показано в главе 2, для лигандов, обладающих изомерией связи, липофильность комплексов зависит от способа их координации с центральным атомом. Очень высокая липофильность тетрароданоцинкатиона объясняется тем, что роданид-ионы связаны с цинком через азот, а гидрофобные атомы серы оказываются внешними.

В случае тетрароданокобальтат-иона в растворе устанавливается равновесие тиоцианатных и изотиоцианатных форм комплексных частиц

$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-} \leftrightarrow \text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$, в результате внешними являются как гидрофобные атомы серы, так и гидрофильные атомы азота и липофильность комплекса снижается. Гидрофобные комплексы лучше экстрагируются ЧАС по сравнению с роданидами кадмия, никеля, железа (II), меди (II), ртути (II), в которых роданид-ионы связаны с центральным атомом через серу [16; 172].

В более ранних работах [4; 10; 13; 15; 30; 31; 34; 38; 56; 58; 59; 173] исследовалось влияние природы ЧАС, концентрации фона лигандов на нижний предел обнаружения HgI_3^- , CdHal_4^{2-} , BiI_4^{2-} , $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ и др. В табл. 3.1 представлена характеристика некоторых ИСЭ на основе ЧАС.

Из табл. 3.1 видно, что электроды имеют высокую чувствительность (до $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л), селективность, широкий рабочий диапазон pH. Время отклика для электродов составляет 15–25 с.

В мировой практике имеется не много разработок электродов на основе ЧАС. Электрод, обратимый к ионам $\text{Bi}(\text{ЭДТА})^-$ на основе 3-каприлметиламмония (Aliquant 336S), имеет нижний предел обнаружения (НПО) $6,3 \cdot 10^{-9}$ моль/л, наклон 56,8 мВ/декаду; определению висмута не мешают комплексы Zn^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} с ЭДТА, нитрат, цитрат-ионы. Наиболее сильное мешающее влияние оказывают липофильные роданид-ионы [174].

3.2. ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, ОБРАТИМЫЕ К РОДАНИДНЫМ КОМПЛЕКСАМ ЦИНКА, КОБАЛЬТА, И ИХ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Первые цинк- и кобальтроданидные электроды на основе ЧАС были разработаны на кафедре аналитической химии БГУ еще в 70-е гг. XX в. Описан [13] жидкостной мембранный электрод для определения цинка в форме $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ и роданид-ионов на основе ТБОДА, растворенного в смеси толуола и нитробензола. Зависимость $E - \lg C_{\text{Zn}^{2+}}$ имеет наклон 26 мВ/ $-\lg C_{\text{Zn}^{2+}}$, из чего следует, что электрохимически активными являются $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -ионы. На величину потенциала электрода сильно влияют ионы Sn^{2+} , а также, но в меньшей степени, Co^{2+} , Fe^{3+} , MoO_4^{2-} и Hg^{2+} при их 100-кратном избытке по отношению к цинку (при фоновой концентрации $C(\text{SCN}^-) = 0,2$ моль/л). Сильное влияние на величину потенциала олова (II) объясняется тем, что цинк и олово (II) образуют роданидные комплексы близкой прочности (табл. 3.2). Потенциал электрода постоянен в интервале pH 2–7; НПО для ИСЭ равен $6 \cdot 10^{-6}$ моль/л Zn^{2+} на фоне оптимальной концентрации роданида (0,2 моль/л). Цинкроданидные электроды применяли для определения цинка и роданид-ионов в модельных системах [13].

Краткая характеристика электродов на основе ЧАС

Анион	ЧАС в составе мембран	НПО, моль/л	Концентрация лигандов, моль/л	pH	Коэффициенты селективности $K_{i,j}^{pot}$ по отношению к мешающим ионам
HgI_3^-	аминЧАС ⁺ HgI ₃ ⁻	$1,8 \cdot 10^{-7}$	0,01	2–12	$CrO_4^{2-} 4,5 \cdot 10^{-5}$; $Cd^{2+} 5,6 \cdot 10^{-5}$; $Pb^{2+} 5,0 \cdot 10^{-5}$; $Bi^{3+} 4,5 \cdot 10^{-4}$
		$5 \cdot 10^{-7}$	0,1		
$HgBr_3^-$	аминЧАС ⁺ HgBr ₃ ⁻	$5 \cdot 10^{-7}$	0,02	2–9	$ClO_4^- 5 \cdot 10^{-3}$; Cd^{2+} , Pb^{2+} и $Bi^{3+} 10^{-3} - 10^{-2}$
$PbBr_3^-$	ТНОДА	$1 \cdot 10^{-6}$	0,01	0–7	Br^- , $NO_3^- 10^{-6}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , $Zn^{2+} \leq 10^{-5}$; $Cu^{2+} 3 \cdot 10^{-5}$; мешают I^- , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , S^{2-} , Hg_2^{2+}
		$1 \cdot 10^{-5}$	0,1		
BiI_4^-	ТНОДА	$5,0 \cdot 10^{-6}$	0,2	2–3,2	Fe^{3+} и $Ni^{2+} 10^{-5}$; $Hg^{2+} 0,7$; $Pb^{2+} 1,5 \cdot 10^{-2}$; $Cu^{2+} 2,2$; $Cd^{2+} 1 \cdot 10^{-2}$
		$3,2 \cdot 10^{-3}$	2		
CdI_4^{2-}	ТНОДА	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,02	9	Pb^{2+} и $Cr^{3+} 5 \cdot 10^{-3}$, Sn^{2+} и $Fe^{3+} 0,1$; $Cu^{2+} 1 \cdot 10^{-2}$; $Ni^{2+} 5 \cdot 10^{-4}$; $Hg_2^{2+} 10$; Zn^{2+} и $Co^{2+} 5 \cdot 10^{-5}$
		$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,2		
$CdBr_4^{2-}$	ТНОДА	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,2	–	$Pb^{2+} 5 \cdot 10^{-2}$; $Cr^{3+} 1 \cdot 10^{-2}$; $Cu^{2+} 1 \cdot 10^{-2}$, $Fe^{3+} 0,1$; $Ni^{2+} 5 \cdot 10^{-3}$; $Hg_2^{2+} 10$; $Zn^{2+} 10^{-2}$; $Co^{2+} 1$
		$4,0 \cdot 10^{-6}$	2		
$Au(CN)_2^-$	ТНОДА	$7 \cdot 10^{-7}$	–	2–12	Cl^- , $H_2PO_4^-$, $Br^- 1 \cdot 10^{-5}$; $I^- 2 \cdot 10^{-3}$; $Ag(CN)_2^- 3 \cdot 10^{-2}$; $ClO_4^- 6 \cdot 10^{-2}$; $Au(CN)_4^- 16$
$Au(CN)_4^-$	ТНОДА	$8 \cdot 10^{-7}$	–	2–12	$SCN^- 1 \cdot 10^{-4}$; $Ag(CN)_2^- 1,2 \cdot 10^{-3}$; $ClO_4^- 6 \cdot 10^{-3}$; $Au(CN)_2^- 6 \cdot 10^{-2}$
$Ag(CN)_2^-$	ТНОДА	$8 \cdot 10^{-7}$	–	6,5–12	Cl^- , $CN^- 1 \cdot 10^{-5}$; $Br^- 2 \cdot 10^{-4}$; $I^- 3,1 \cdot 10^{-2}$; $SCN^- 8,9 \cdot 10^{-2}$; $ClO_4^- 2,5$; $Au(CN)_2^- 34$
SCN^-	ТНОДА	$1 \cdot 10^{-5}$	0,01	2–8	$ClO_4^- 0,18$; $I^- 3 \cdot 10^{-3}$; $Br^- 1 \cdot 10^{-3}$

Таблица 3.2

Значения $K_{Zn(NCS)_4^{2-}, (Me^{z+})_{общ}}^{Pot}$ цинкроданидного электрода [13]

Ионы	$K_{Zn(NCS)_4^{2-}, (Me^{z+})_{общ}}^{Pot}$	Ионы	$K_{Zn(NCS)_4^{2-}, (Me^{z+})_{общ}}^{Pot}$
Sn^{2+}	0,076	$Ni^{2+}, Bi^{3+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}$	<0,001
Fe^{2+}	0,019	ClO_4^-	0,18*
MoO_4^{2-}	0,013	I^-	0,003*
Co^{2+}	0,009	Br^-	<0,001*
Hg^{2+}	0,004	Cl^-	<0,001*

* На фоне 0,1 моль/л SCN^- .

В работе [38] определение цинка в сплавах проводилось пленочным электродом на основе тетрадециламмония (ТДА) и тетрабутиламмония (ТБА). В качестве пластификаторов мембран использовали дибутилфталат (ДБФ) и 1-БН. Лучшие аналитические характеристики наблюдались на фоне 0,5 моль/л $KNCS$: НПО $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л Zn^{2+} , наклон градуировочного графика составляет 27–28 мВ/–lgC $_{Zn^{2+}}$. Селективность электрода высока даже по отношению к достаточно прочным роданидным комплексам железа (III) и кобальта (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Значения $K_{[Zn(NCS)_4]^{2-}, (Me^{z+})_{общ}}^{Pot}$ цинкроданидного электрода

Ионы	$K_{[Zn(NCS)_4]^{2-}, (Me^{z+})_{общ}}^{Pot}$	Ионы	$K_{Zn(NCS)_4^{2-}, (Me^{z+})_{общ}}^{Pot}$
Ni^{2+}	$1,3 \cdot 10^{-4}$	Cd^{2+}	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Cr^{3+}	$1 \cdot 10^{-5}$	Co^{2+}	$9,8 \cdot 10^{-3}$
Mn^{2+}	$2,4 \cdot 10^{-5}$	Hg^{2+}	$2,6 \cdot 10^{-3}$
Fe^{3+}	$1,1 \cdot 10^{-2}$	Sn^{2+}	$4,2 \cdot 10^{-2}$
Al^{3+}	$1 \cdot 10^{-5}$	SCN^-	$2 \cdot 10^{-6}$

В работах [27; 54; 56; 57] представлены результаты по созданию пленочного $Zn(NCS)_4^{2-}$ -СЭ и многочисленные методики определения цинка в питьевых, сточных, природных водах, почвах, продуктах питания (молоко, мясо, колбаса, сыр, картофель), сплавах, биологически активных добавках. В качестве ЧАС для исследований были взяты: ТМ, ДМО, ДОМ, ТНОДА и ТО.

Как было показано в главе 2, для всех используемых ЧАС константы обмена $K_{SCN^-, Zn(NCS)_4^{2-}}$ имеют высокие значения, что обусловлено большим

размером ионов $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ и равномерным распределением заряда на его поверхности и, следовательно, высоким сродством к органической фазе. Максимальные значения $K_{\text{SCN}^-}^{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}$ в инертных растворителях характерны для длинноцепочечных ЧАС (ТНОДА и ТО), тогда как для ТМ возрастает сродство к роданид-ионам.

На аналитические параметры электродов оказывает влияние концентрация электродноактивного вещества в мембране. При низких концентрациях ЧАС наблюдается минимальный предел обнаружения (рис. 3.1). Однако потенциал таких электродов нестабилен, что связано с повышением роли примесей в мембране. При увеличении концентрации ЧАС в мембране стабильность потенциала возрастает, но также возрастает и предел обнаружения, поэтому концентрация ЧАС выбирается в соответствии с конкретно решаемой аналитической задачей [56].

Цинкроданидный электрод на основе ТНОДА, пластифицированный 1-хлорнафталином, имеет НПО, равный $7,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л Zn^{2+} . Наклон линейных участков градуировочных графиков составляет $27\text{--}29 \text{ мВ}/-\lg C_{\text{Zn}^{2+}}$. Установлено, что на фоне оптимальной для НПО концентрации KNCS , равной $0,18$ моль/л, определению цинка не мешают 1000-кратные молярные

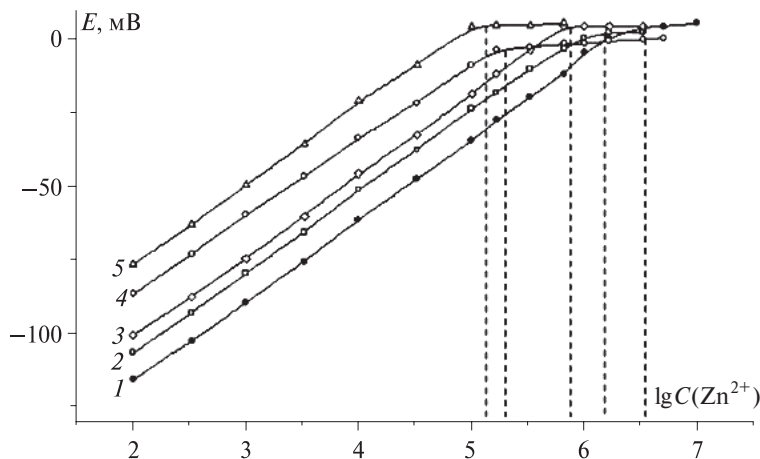


Рис. 3.1. Градуировочные графики пластифицированных $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ (на основе ТНОДА) на фоне $0,18$ моль/л KNCS с различным содержанием ЭАВ в мембране:

1 – $0,2$ % масс. (НПО – $3,5 \cdot 10^{-7}$); 2 – $0,6$ % масс. (НПО – $7,5 \cdot 10^{-7}$);
3 – $1,2$ % масс. (НПО – $1,0 \cdot 10^{-6}$); 4 – $2,4$ % масс. (НПО – $6,3 \cdot 10^{-6}$);
5 – $4,8$ % масс. (НПО – $1,5 \cdot 10^{-5}$) [56]

избытки ионов Co^{2+} , Cr^{3+} , Br^- , I^- , NO_3^- , Cit^{3-} и 100-кратные молярные избытки Ni^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , ClO_4^- , Cl^- , H_2PO_4^- (табл. 3.4). Потенциал $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ постоянен в диапазоне pH, равном 2–9. Повышение потенциала в кислой среде обусловлено образованием HSCN , в щелочной – образованием гидроксокомплексов (рис. 3.2). Время отклика электрода составляет 30 с [31; 56; 58; 59].

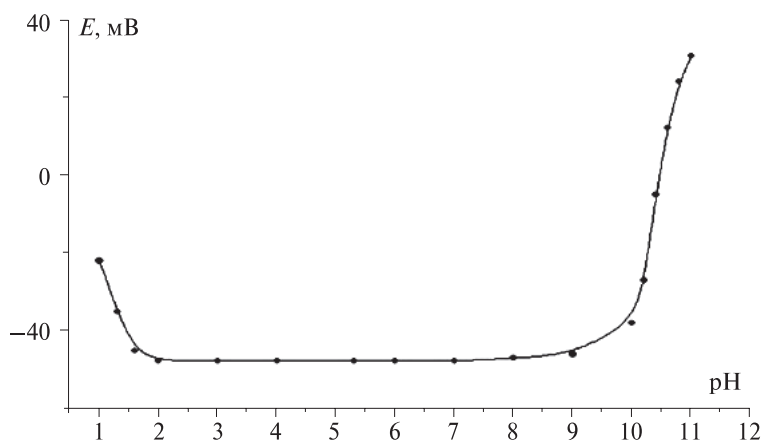


Рис. 3.2. Зависимость потенциала цинк-селективного электрода от pH [56]

Из табл. 3.4 следует, что селективность тетрароданоцинкат-селективного электрода по отношению к посторонним ионам сильно зависит от концентрации роданида. Поэтому увеличение концентрации роданида может являться эффективным способом повышения селективности.

При увеличении фоновой концентрации (SCN^-) мешающее влияние большинства посторонних ионов уменьшается, и при концентрации роданид-ионов 1 моль/л определению цинка не мешают 1000-кратные количества ионов Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Br^- , J^- , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , CH_3COO^- , 100-кратные количества Ni^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , ClO_4^- , HCO_3^- . Это можно объяснить тем, что с увеличением концентрации роданида увеличивается концентрация комплекса цинка, тогда как при меньшей концентрации SCN^- происходит его частичное разрушение. Однако в присутствии ионов Sn^{2+} , Bi^{3+} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} мешающее влияние наблюдается и при больших концентрациях роданида (до 1 моль/л). Это связано с образованием отрицательно заряженных роданидных комплексов посторонних металлов, влияющих на потенциал ИСЭ [56].

Таблица 3.4

Соотношения концентраций $\frac{C_{X^{\pm}}}{C_{Zn^{2+}}}$, приводящие к отклонению потенциала от исходного значения на ± 2 мВ, ЧАС – (ТО)₂ [56]

Предельное соотношение концентраций для мешающих ионов	Концентрация SCN [−] в фоновом растворе, моль/л		
	0,18	0,50	1,00
Ni ²⁺	110	340	720
Co ²⁺	1300	1000	1
Mn ²⁺	50	1800	2700
Fe ³⁺	110	1400	10 000
Cr ³⁺	7500	10000	—
Cd ²⁺	56	400	920
Bi ³⁺	2	18	6
Sn ²⁺	27	12	5
Al ³⁺	140	2300	2000
Ca ²⁺	275	10000	—
Mg ²⁺	280	10000	—
Ba ²⁺	400	1400	1700
Hg ²⁺	100	170	700
ClO ₄ [−]	630	—	—
Cl [−]	600	10000	—
Br [−]	10000	—	—
I [−]	10000	10000	—
SO ₄ ^{2−}	110	3900	—
NO ₃ [−]	3900	10000	—
HCO ₃ [−]	17	340	1500
CO ₃ ^{2−}	0,6	0,8	1
H ₂ PO ₄ [−]	630	1700	10 000
HPO ₄ ^{2−}	1	3	17
PO ₄ ^{3−}	0,5	0,6	1
CH ₃ COO [−]	230	1200	3600
Cit ^{3−}	1200	8300	—

Авторами [173] разработаны пленочные кобальтроданидные электроды на основе ТБОДА, ТДА, ТНОДА. Электрод неселективен к кобальту в присутствии роданидных комплексов Zn, Sn (II), Fe (III) (табл. 3.5).

В качестве пластификаторов мембран использовали 1-БН или ди-октилфталат (ДОФ). На фоне 1 моль/л KNCS электрод проявляет электродную функцию в диапазоне концентраций кобальта от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л Co^{2+} с наклоном 25–27 мВ/–lg $C_{\text{Co}^{2+}}$. Нижний предел обнаружения составляет $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л Co^{2+} .

Таблица 3.5

Значения $K_{\text{Co(SCN)}_4^{2-}, (\text{Me}^{z+})_{\text{общ}}}^{\text{Pot}}$ кобальтроданидного электрода [173]

Ионы	$C_{\text{Me}^{z+}}, \text{ моль/л}$	$K_{\text{Co(SCN)}_4^{2-}, (\text{Me}^{z+})_{\text{общ}}}^{\text{Pot}}$
Ni^{2+}	0,1	$3,9 \cdot 10^{-3}$
Cd^{2+}	0,1	$6,5 \cdot 10^{-4}$
Al^{3+}	0,1	$3,9 \cdot 10^{-4}$
Cr^{3+}	0,1	$3,2 \cdot 10^{-3}$
Zn^{2+}	$1 \cdot 10^{-4}$	13,9
Mn^{2+}	0,1	$7,8 \cdot 10^{-3}$
Fe^{2+}	0,1	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Fe^{3+}	0,01	$7,4 \cdot 10^{-2}$
Sn^{2+}	0,001	$8,6 \cdot 10^{-2}$
Ca^{2+}	0,1	$5,3 \cdot 10^{-4}$

Потенциал электрода постоянен в интервале pH = 2–8. Разработанный электрод применяли для определения кобальта в сплаве методом потенциометрического титрования [173].

3.2.1. Молекулярная экстракция роданидов цинка и кобальта пластификаторами мембран

Природа органического растворителя (пластификатора) – один из факторов, оказывающих заметное влияние на работу электродов. Характер влияния природы растворителя для большинства обменных реакций согласуется с уравнением [107]:

$$\Delta G_A^B = i \cdot (\Delta G_A - \Delta G_B), \quad (3.1)$$

где ΔG_A^B — энергия обмена аниона А на анион В; i — коэффициент, отражающий различия в сольватации обменивающихся ионов растворителем; ΔG_A и ΔG_B — энергия гидратации обменивающихся анионов.

Значения коэффициента i возрастают в ряду растворителей: спирты < < хлороформ < толуол < четыреххлористый углерод < октан [107].

Природа пластификатора оказывает сильное влияние на селективность и чувствительность электродов, обратимых к анионным комплексам металлов. Важнейшее свойство пластификаторов — это дифференцирование или нивелирование обменного сродства металлокомплексных анионов к мембране. Применение спиртов, относящихся к кислотным растворителям, приводит к нивелированию обменного сродства, что чаще нежелательно, но иногда используется для повышения сродства к мембране гидрофильных двухзарядных анионов, например SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Как было показано в главе 2, а также в [107; 175], добавка к толуолу кислых растворителей приводит к снижению сродства к фазе ЧАС цианидных, роданидных, галогенидных комплексов. Наибольшие значения констант обмена для ионов $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, PtCl_6^{2-} , $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ наблюдаются при использовании в качестве растворителей ЧАС смеси толуол — нитробензол или толуола, четыреххлористого углерода, октана, декана, нитробензола. Добавка гептанола, октанола, хлороформа приводит к резкому уменьшению значений констант обмена, особенно сильно в случае применения спиртов [56; 107].

Для изготовления ИСЭ, обратимых к анионным комплексам металлов, предпочтительными оказываются дифференцирующие (инертные или основные) растворители. В этом случае достигаются наибольшие величины констант обмена металлокомплексных анионов на анионы лигандов и, как следствие, более низких значений пределов обнаружения и более высокой селективности. При выборе пластификатора для мембран ИСЭ, обратимых к металлокомплексным анионам, не всегда учитывается такой нежелательный побочный процесс, как молекулярная экстракция электронейтральных комплексов металлов мембраной, сильно зависящая от природы пластификатора [4; 107; 175].

Экстракция электронейтральных комплексов $\text{Co}(\text{SCN})_2^0$ и $\text{Zn}(\text{NCS})_2^0$, особенно выраженная для основных растворителей (ДБФ, ДДФ), протекает на границе электрод — анализируемый раствор и может резко снижать общую и активную концентрации металла в приэлектродном слое. Из-за экстракции у цинк- и кобальтроданидных электродов появляется «память» при переходе к разбавленным растворам, что негативно сказывается на НПО электродов, мембраны которых на 65–70 % состоят из пластификатора [4; 42; 49; 58].

На рис. 3.3 и 3.4 представлены зависимости $\lg D$ от $\lg C(\text{SCN}^-)$ для различных пластификаторов, из которых следует, что наибольшее координационное сродство $\text{Co}(\text{SCN})_2^0$ и $\text{Zn}(\text{NCS})_2^0$ проявляют к ДБФ, наименьшее – к 1-БН. Роданидные комплексы цинка и кобальта обладают высоким сродством к сильноосновным растворителям (сложным эфирам). Однако при увеличении длины алифатического радикала в сложном эфире экстракция ослабляется (для дидецилфталата (ДДФ) коэффициенты распределения D меньше, чем для ДБФ (рис. 3.3 и 3.4).

При контакте мембраны, пластифицированной ДДФ или ДБФ, с раствором, где ионы металла отсутствуют, роданидные комплексы частично переходят в приэлектродный слой, что увеличивает НПО. Если же мембрана пластифицирована инертным галоиднафтилом (1-БН) или простым эфиром с длинноцепочечными углеводородными радикалами (о-нитрофенилдециловым эфиром, о-НФДЭ), то процесс экстракции значительно ослаблен и можно ожидать меньших величин НПО.

Сольватирующее действие растворителя (экстрагента) основано на его способности замещать молекулы воды в координационной сфере металла. Спирты, кетоны, эфиры, амины, ЧАС легко координируются металлами благодаря высокой электронной плотности на атоме кислорода

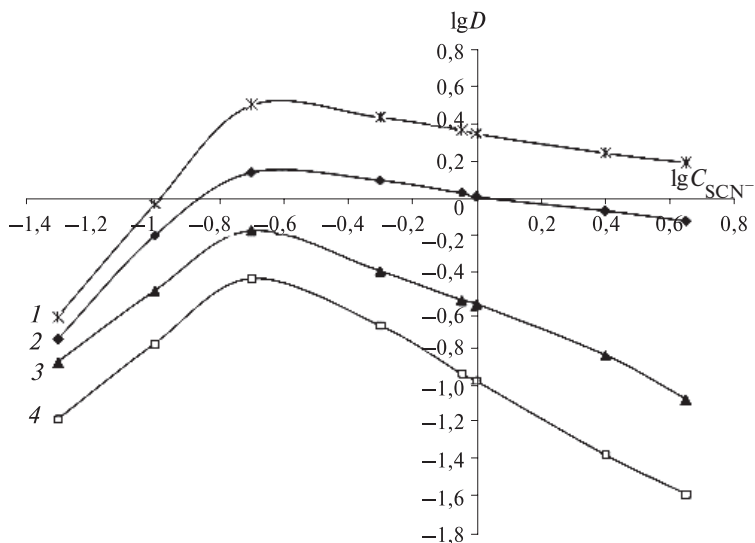


Рис. 3.3. Зависимость $\lg D$ роданидов цинка от $\lg C_{\text{SCN}^-}$:
1 – ДБФ; 2 – ДДФ; 3 – о-НФДЭ; 4 – 1-БН [42; 49; 57]

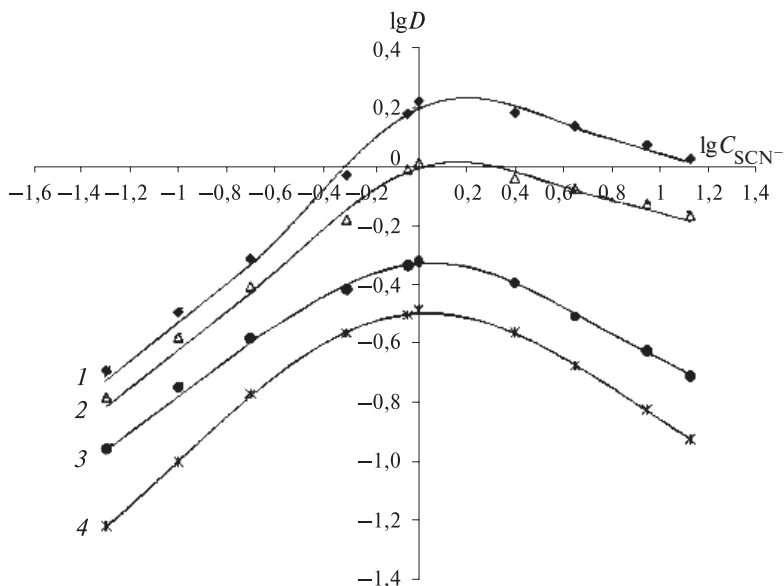


Рис. 3.4. Зависимость $\lg D$ роданидов кобальта от $\lg C_{\text{SCN}^-}$:
1 – ДБФ; 2 – ДДФ; 3 – о-НФДЭ; 4 – 1-БН [42; 49; 57]

или азота. Известно, что при экстракции ионов $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ из слабокислой среды пентиловым спиртом координированные молекулы воды замещаются на молекулы спирта и соединение легко переходит в органическую фазу.

В [168] сообщается, что в изопропиловом и бутиловом спиртах, по-видимому, присутствуют ди- и трироданиды кобальта. В водно-ацетонных растворах при низких концентрациях KNCS доминирует ион $\text{Co}(\text{NCS})_3^-$, а при более высоких – ионы $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$, а также не исключена возможность образования ионов $\text{Co}(\text{NCS})_6^{4-}$. При экстракции роданидов цинка и кобальта в органическую фазу ДДФ и ДБФ переходят не только электронейтральные комплексы $\text{Zn}(\text{NCS})_2^0$, $\text{Co}(\text{SCN})_2^0$, но и три- или тетрароданиды цинка и кобальта. Такое предположение сделано исходя из расчета молярного соотношения $n(\text{SCN}^-)_{\text{орг}} : n(\text{Zn}^{2+})_{\text{общ.орг}}$ и $n(\text{SCN}^-)_{\text{орг}} : n(\text{Co}^{2+})_{\text{общ.орг}}$ и результатов спектрометрии в ИК- и видимой областях.

На рис. 3.5 представлены ИК-спектры растворов роданида кобальта (II) и цинка (II) в ДБФ. Полосы 2065 см^{-1} и 2067 см^{-1} относятся к валентным колебаниям $\nu(\text{CN})$ NCS -группы, причем связь ионов Co^{2+} и Zn^{2+} с NCS -группой осуществляется через азот, полоса 1937 см^{-1} – к

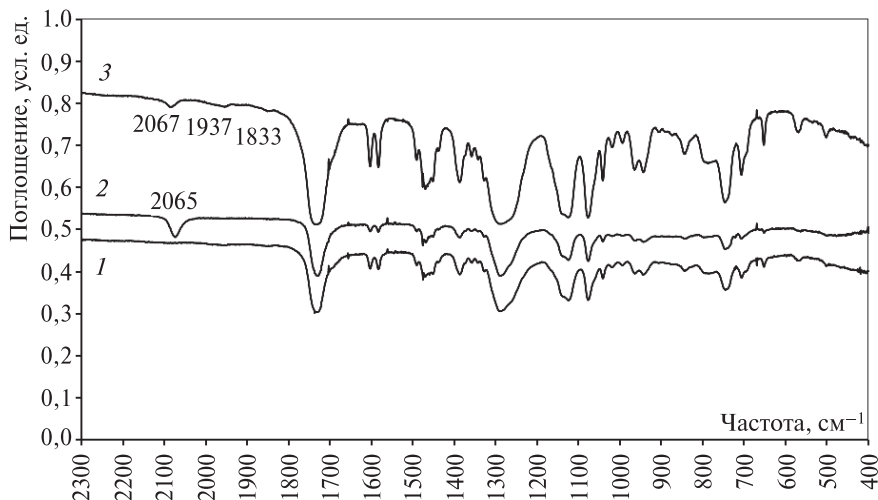


Рис. 3.5. ИК-спектры:

1 – ДБФ, 2 – роданида кобальта в ДБФ, 3 – роданида цинка в ДБФ [51]

$\nu(\text{CN})$ кислоты HNCS ; полоса 1833 см^{-1} – к бидентатному комплексу $-\text{COO}-\text{Zn}-\text{OOC}-$ [51; 162; 176; 177].

В спектре роданида кобальта (II) в ДБФ (рис. 3.6) полоса 588 нм соответствует комплексу $\text{Co}(\text{NCS})_2^0$, полоса 626 нм – комплексам $\text{Co}(\text{NCS})_3^-$ и $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$, придающих сине-голубую окраску растворам комплекса в ДБФ [169]. В работе [168] приводятся сведения о том, что максимум поглощения комплексов $\text{Co}(\text{NCS})_3^-$ и $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$, экстрагированных ацетоном, спирто-эфирными смесями, соответствует $\lambda = 625 \text{ нм}$. Значения коэффициентов распределения D максимальны для всех растворителей при концентрации SCN^- , равной $0,2 \text{ моль/л}$ и $1,0 \text{ моль/л}$, когда в растворе доля $\text{Zn}(\text{NCS})_2^0$ и $\text{Co}(\text{SCN})_2^0$ максимальна.

На величину коэффициента распределения D оказывает влияние гидрофобность комплексного иона. В растворе роданида кобальта существует равновесие амбидентной тиоцианатной группы, в результате липофильность комплекса уменьшается. С цинком тиоцианатная группа связана через атом азота, что приводит к небольшому уменьшению коэффициентов распределения роданида кобальта по сравнению с цинком (рис. 3.3 и 3.4). Уменьшение коэффициентов распределения роданидов цинка и кобальта между водным раствором и 1-БН (или *o*-НФДЭ) объясняется их слабой сольватирующей способностью.

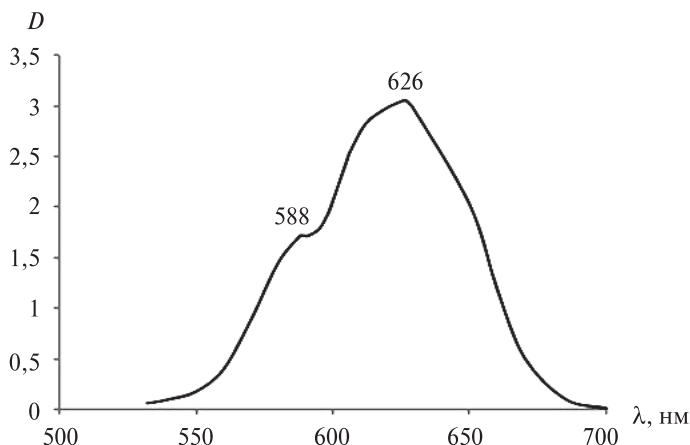


Рис. 3.6. Спектр поглощения раствора роданида кобальта в ДБФ [177]

Таким образом, установлен эффект уменьшения коэффициентов распределения D роданидов цинка и кобальта между водной фазой и пластификаторами мембран в ряду ДБФ > ДДФ > *о*-НФДЭ > 1-БН.

3.2.2. Математическое описание и причины появления нижнего предела обнаружения электродов, обратимых к роданидным комплексам металлов

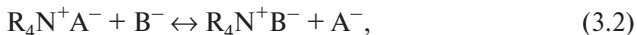
В базовом уравнении потенциометрии отсутствует информация о пределах обнаружения электродов. Между тем все известные электроды [4] в незабуференных средах имеют НПО или даже верхний предел обнаружения (ВПО). Большой интерес представляет НПО, поскольку определяемые вещества легче разбавить, чем сконцентрировать.

Однако исследованию причин, определяющих НПО для ИСЭ, имеющих громадное прикладное значение, уделено недостаточно внимания. Больше внимания этому вопросу уделяют практики, пытаясь снизить НПО подбором ЧАС, пластификатора мембран, т. е. изменением состава мембран, или повышением чистоты ее компонентов, использованием различных добавок к анализируемому раствору и др.

Существует мнение, что пределы обнаружения для ИСЭ определяются переходом электродноактивного вещества (ЭАВ) из мембран в анализируемый раствор, т. е. растворимостью ЭАВ. Однако такой подход для объяснения НПО применим не всегда. Растворимость можно снижать пу-

тем применения гидрофобных противоионов практически до бесконечности, и казалось бы, будет также снижаться НПО, но на практике НПО для ИСЭ, начиная с некоторого момента, мало зависит от гидрофобности противоионов [4].

Главная причина появления НПО для электродов на основе ЧАС – ионообменный экстракционный процесс, протекающий на границе мембрана/раствор, действие которого распространяется на граничные слои раствора и мембраны (в общем виде)



где A^- – определяемый анион; $R_4N^+A^-$ – ЭАВ; B^- – посторонние анионы в растворе.

Причем к равному эффекту на НПО могут приводить два процесса. Во-первых, посторонние анионы существенно «понижают» концентрацию ЭАВ в приэлектродном слое мембраны при анионообменной экстракции. Во-вторых, НПО обусловлен определяемым анионом, вытесненным из фазы мембраны в приэлектродный слой раствора.

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.

В действительности равновесие, устанавливающееся в приэлектродном слое, распространяется в больший объем водной фазы, чем объем мембраны, из-за большей подвижности ионов в воде, чем ЭАВ в мембране, что приводит к уменьшению экспериментального НПО. Второй и, по-видимому, главной причиной несовпадения НПО экспериментальных и рассчитанных является следующее: перед определением НПО электрод отмывают дистиллированной водой или фоновым раствором, при этом в поверхностном слое мембраны накапливаются ЭАВ в форме примесей, обычно гидрофильных ионов, и, как следствие, экспериментальный НПО оказывается ниже рассчитанного [4].

Такой подход применим и для ИСЭ, которые функционируют без фона, так как даже в очень чистой воде (рН дистиллированной воды обычно лежит в пределах 5–6) имеются примеси, которые могут вступать в ионообменную реакцию с ЭАВ мембраны. Применительно для ИСЭ на основе ЧАС это OH^- , I^- , Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- и др. Все они с учетом высокой концентрации ЭАВ могут вытеснять в приэлектродный слой водной фазы значительные концентрации определяемых анионов [4].

Катионы *d*-металлов, находящиеся в растворе, обычно имеют степень окисления +2, +3 (иногда +4) и склонны к образованию гидроксокомплексов, а также комплексов с различными анионами и нейтральными лигандами. При этом степень связывания зависит от концентрации

и природы лигандов, а также от рН раствора, что не всегда просто контролировать. Поэтому такие электроды часто позволяют определять активность катиона (что необходимо иногда), но не аналитическую концентрацию (что необходимо чаще всего). Кроме того, ИСЭ, обратимые к катионам металлов, имеют низкие наклоны градуировочных графиков из-за высоких зарядов частиц, что снижает точность определений [4].

Указанных выше недостатков лишены ИСЭ, обратимые к анионным комплексам металлов. Для выполнения измерений с помощью таких ИСЭ в анализируемый раствор вносится избыток лиганда. При этом концентрация аналитико-активного комплекса (как правило, одно- или двухзарядного) равна или пропорциональна общей концентрации анализируемого металла в исследуемом растворе:

$$C_{MeL} = (C_{Me})_{общ} / \alpha, \quad (3.3)$$

где $(C_{Me})_{общ}$ — аналитическая брутто-концентрация металла в растворе, α — коэффициент, зависящий только от концентрации лиганда.

В точке минимума потенциала (рис. 3.7.) концентрация аналитико-активной формы близка к максимальной, но несколько ниже ее и относительно слабо зависит от концентрации лиганда (изменение C_L на $\pm 20\%$ практически не сказывается на величине потенциала). Благодаря этому

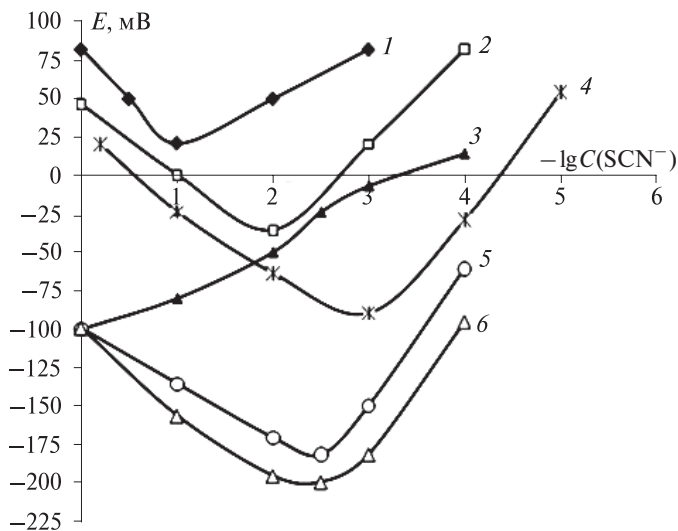


Рис. 3.7. Влияние концентрации лиганда на потенциал пленочных HgCl_3^- , HgBr_3^- , HgI_3^- , PdBr_3^- -селективных электродов в отсутствие (3) определяемого металла, при $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (1, 2, 4, 6) и $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л (5) его концентрациях [4]

обстоятельству при использовании ИСЭ, обратимых к анионным комплексам, в области минимума достигается высокая точность измерений.

Селективность ИСЭ, обратимых к анионным комплексам металлов, при корректном определении K^{Pot} 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 $E - \lg C_L$.

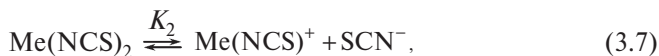
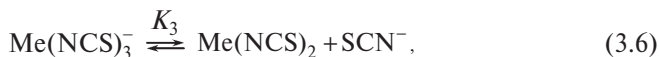
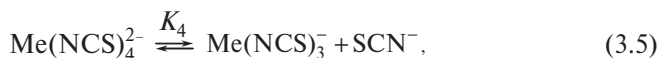
В ряде случаев ИСЭ, обратимые к анионным комплексам металлов, имеют очень низкие пределы обнаружения, что обусловлено очень высоким анионообменным сродством ацидокомплексов металлов по сравнению с анионами лигандов.

ИСЭ на роданидные комплексы цинка и кобальта стоят особняком из-за особенностей комплексообразования в системе. В отличие от других на них не наблюдаются минимумы на очень информативных кривых типа $E - \lg C_L$ при фиксированной концентрации определяемого металла во всем интервале роста концентрации SCN^- -ионов [4].

Таким образом, основной причиной появления НПО у электродов, обратимых к анионным комплексам металлов, в частности к $Me(NCS)_4^{2-}$, является вытеснение этих анионов из фазы мембраны в приэлектродный слой раствора и далее участие $Me(NCS)_4^{2-}$ в ступенчатой диссоциации, т. е. [4; 31; 39; 46; 56; 57]:



Вытесняемый в приэлектродный слой $Me(NCS)_4^{2-}$ находится в равновесии с другими комплексными формами и катионами металла [31]:



где K_1, K_2, K_3, K_4 – ступенчатые константы нестойкости [78].

С учетом комплексообразования, экстракционных процессов НПО можно рассчитать по уравнению [4; 31; 39; 46; 56; 57]:

$$НПО = [Me^{2+}]_{aq} = \sqrt[3]{K_{Me(NCS)_4^{2-}}^{2SCN^-} \cdot C \cdot \alpha \cdot [SCN^-]^2 \cdot \frac{1}{4}}, \quad (3.9)$$

где $[Me^{2+}]_{aq}$ – общая равновесная концентрация всех металлсодержащих частиц в водном растворе, моль/л; $K_{Me(NCS)_4^{2-}}^{2SCN^-}$ – концентрационная константа обмена; C – концентрация ЧАС в комплексной форме, моль/л; $[SCN^-]$ – равновесная концентрация роданид-ионов в растворе, моль/л; α – коэффициент побочной реакции (уравнение 2.25).

Коэффициент α зависит от концентрации SCN^- в растворе, экстрагируемости комплексов (коэффициент распределения D) и констант устойчивости их роданидных комплексов [78].

Из уравнения (3.9) следует, что НПО должен сильно зависеть от концентрации SCN^- , что и подтверждено экспериментально. Уменьшение α приводит к снижению НПО. Этого можно достичь, используя инертные пластификаторы, для которых D имеет малые величины. Уравнение (3.9) выведено с учетом следующих допущений:

- объемы поверхностного слоя мембраны и приэлектродного слоя водного раствора, на которые распространяются равновесия (3.4–3.8), принимаются близкими по толщине, и в связи с большей вязкостью мембраны эффективное соотношение объемов мембраны и водного раствора меньше единицы;

- доля ЭАВ в форме роданид-ионов до контакта электрода с раствором незначительна $[ЧАС^+SCN^-] \approx 2[Me]_{общ}^{2+}$, т. е. электрод до работы находился в растворе со значительной концентрацией ионов $[Co(NCS)_4]^{2-}$ или $[Zn(NCS)_4]^{2-}$.

В теории поведение ЭАВ в роданидной и в форме анионного комплекса считается идеальным, тогда как в действительности ЭАВ подвергается частичному распаду, генерирующему роданид-ионы в водную фазу [178; 179].

Таблица 3.6

Значения экспериментально полученных и рассчитанных НПО для цинкроданидных ИСЭ при различных концентрациях роданид-ионов с различными пластификаторами (ЭАВ – (ТНОДА)₂Zn(NCS)₄)

[SCN ⁻], моль/л	НПО экспериментальный		НПО теоретический
	ДБФ	1-БН	
0,05	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
0,08	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
0,10	$9,3 \cdot 10^{-7}$	$7,2 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
0,15	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$
0,20	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
0,50	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$

Расчетные значения НПО электродов, обратимых к анионным комплексам, выше экспериментальных в 3–10 раз, т. е. $\text{НПО}_{\text{экс.}} \approx 0,2 \cdot \text{НПО}_{\text{теор.}}$, что подтверждается многократными исследованиями (табл. 3.6). Таким образом, строгий теоретический расчет НПО невозможен.

3.2.3. Влияние природы пластификатора, концентрации фона, длины радикалов четвертичных аммониевых солей на нижний предел обнаружения цинк- и кобальтоданидных электродов

К основным характеристикам ИСЭ относятся НПО, селективность, рабочий диапазон рН, время отклика, наклон (крутизна) электродной функции. В табл. 3.7 представлены результаты по изучению влияния природы пластификатора и концентрации роданид-ионов на НПО для $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ и $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ на основе 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтриоктадециламмония (ТОД) (аналогичные данные получены и для ИСЭ на основе 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтриметиламмония (ТМ), ТНОДА, 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтриэтиламмония (ТЦ), 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтрилауриламмония (ТЛ), 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтриэтиламмония (ТЭ), 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтрибутиламмония (ТБ)).

Наименьшие значения НПО имеют $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ, пластифицированные 1-БН, на фоне 0,1 моль/л SCN^- . При увеличении фоновой концентрации до 1,0 моль/л и более наклон электродной функции становится равным $17-20 \text{ мВ}/- \lg C_{\text{Zn}}^{2+}$, что указывает на образование в растворе ионов $\text{Zn}(\text{NCS})_5^{3-}$. Оптимальной фоновой концентрацией для $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ является 1,0 моль/л SCN^- . При увеличении концентрации SCN^- до 3,0 моль/л и более наклон уменьшается до $12-20 \text{ мВ}/- \lg C_{\text{Co}}^{2+}$, что указывает на образование в растворе ионов $\text{Co}(\text{NCS})_5^{3-}$ и $\text{Co}(\text{NCS})_6^{4-}$. Сопоставив результаты экстракции (рис. 3.3 и 3.4) и НПО (табл. 3.7), можно увидеть, что чем меньше D , тем ниже НПО.

В настоящее время [46; 47; 50; 56; 57; 59; 119] доказано, что аналитические характеристики ИСЭ на основе ЧАС несимметричного строения сильно зависят от стерической доступности их обменного центра. Для ИСЭ на основе ЧАС, не содержащих метильных заместителей у атома азота, увеличивается селективность к большим гидрофобным ионам (Pic^- , ClO_4^- , $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$, $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$) относительно гидрофильных (табл. 3.8 и 3.9). При увеличении же числа метильных заместителей в ЧАС повышается селективность к гидрофильным ионам SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.

Таблица 3.7

Значения НПО для $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ и $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ на основе ТОД [57]

$C(\text{SCN}^-)$, моль/л	Пластификатор			
	ДБФ	ДДФ	о-НФДЭ	1-БН
$\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ				
0,05	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^{-7}$	$8,3 \cdot 10^{-7}$	$7,2 \cdot 10^{-7}$
0,1	$8,4 \cdot 10^{-7}$	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$
0,18	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$
0,5	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$
Наклон, $\text{мВ}/-\lg C_{\text{Zn}}^{2+}$	26–30	28–30	26–29	26–29
1,0	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$
2,0	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$
Наклон, $\text{мВ}/-\lg C_{\text{Zn}}^{2+}$	17–19	18–19	17–19	19–20
$\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ				
$C(\text{CNS}^-)$, моль/л	ДБФ	ДДФ	о-НФДЭ	1-БН
0,05	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
0,1	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
0,18	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$
0,5	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$9,6 \cdot 10^{-7}$
1,0	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$
2,0	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Наклон, $\text{мВ}/-\lg C_{\text{Co}}^{2+}$	26–28	26–30	27–29	25–27
3,0	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$
Наклон, $\text{мВ}/-\lg C_{\text{Co}}^{2+}$	17–20	16–19	16–20	17–20
4,0	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
5,0	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$
Наклон, $\text{мВ}/-\lg C_{\text{Co}}^{2+}$	12–14	14–16	15–16	15–17

Таблица 3.8

Значения НПО для $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ в зависимости от природы высших ЧАС
(пластификатор мембран – 1-БН) [57]

C(SCN ⁻), моль/л	НПО, моль/л						
	ТМ	ТЭ	ТБ	ТНОДА	ТЛ	ТЦ	ТОД
0,05	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-7}$	$8,2 \cdot 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$7,2 \cdot 10^{-7}$
0,1	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$
0,18	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$
0,5	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$
1,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$
2,0	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$

Таблица 3.9

Значения НПО для $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ в зависимости от природы ЧАС
(пластификатор мембран – 1-БН) [57]

C(SCN ⁻), моль/л	НПО, моль/л						
	ТМ	ТЭ	ТБ	ТНОДА	ТЛ	ТЦ	ТОД
0,05	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
0,1	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
0,18	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$
0,5	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$9,6 \cdot 10^{-7}$
1,0	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$
2,0	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
3,0	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$
4,0	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
5,0	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$

На рис. 3.8. и 3.9 представлены электродные функции $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ на основе ТОД – ионообменника, который обеспечивает достижение наименьших НПО, и на основе ТМ – ионообменника, при использовании которого НПО для электродов имеет наибольшее значение.

На рис. 3.10 и 3.11 представлены электродные функции $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ на основе ТОД и ТМ (пластификатор – 1-БН).

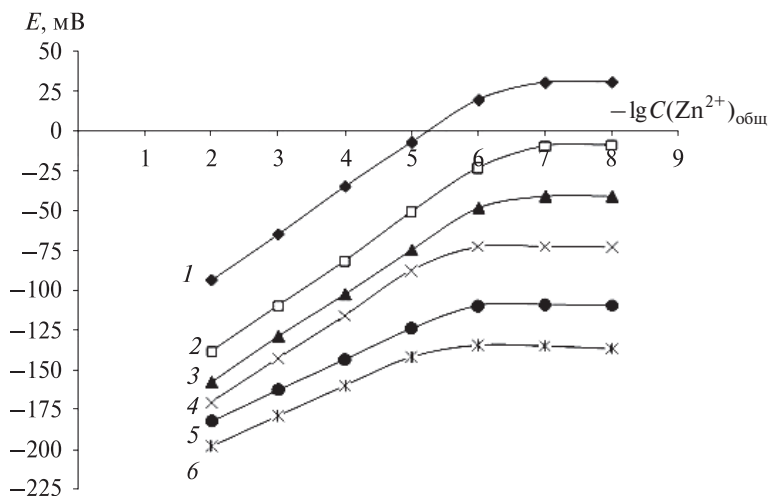


Рис. 3.8. Электродные функции $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ на основе ТОД и на фоне различных концентраций KNCS , моль/л: 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,18; 4 – 0,5; 5 – 1,0; 6 – 2,0 [57]

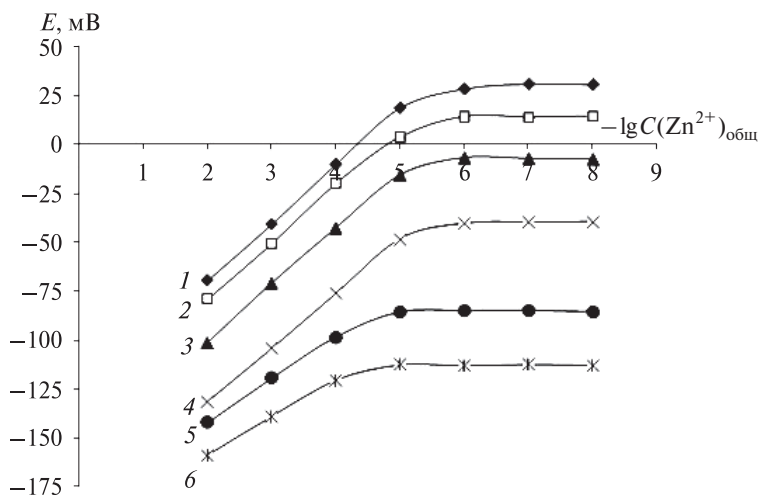


Рис. 3.9. Электродные функции $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ на основе ТМ и на фоне различных концентраций KNCS , моль/л: 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,18; 4 – 0,5; 5 – 1,0; 6 – 2,0 [57]

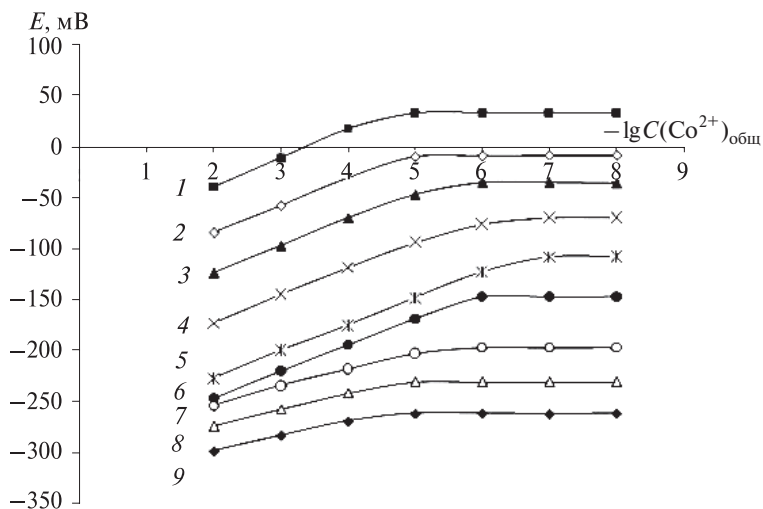


Рис. 3.10. Электродная функция $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ
на основе ТОД на фоне KNCS, моль/л:

1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,18; 4 – 0,5; 5 – 1,0; 6 – 2,0; 7 – 3,0; 8 – 4,0; 9 – 5,0 [57]

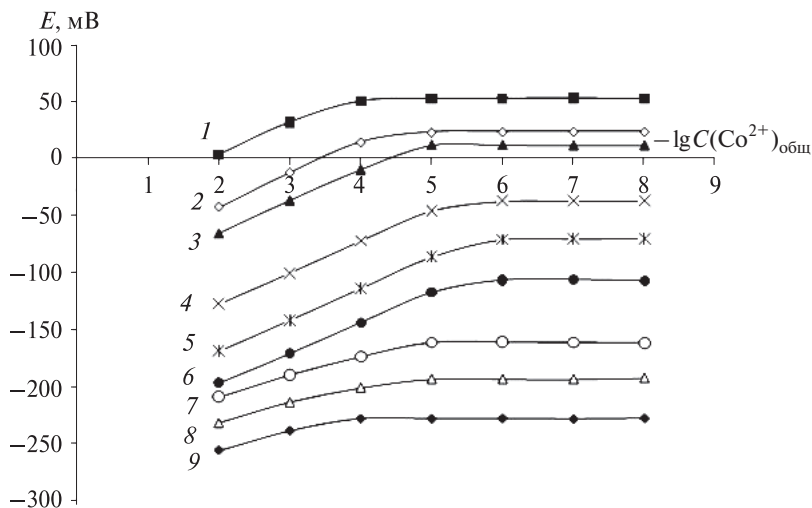


Рис. 3.11. Электродная функция $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ
на основе ТМ на фоне KNCS, моль/л:

1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,18; 4 – 0,5; 5 – 1,0; 6 – 2,0; 7 – 3,0; 8 – 4,0; 9 – 5,0 [57]

Нижние пределы обнаружения электродов на основе ТОД и ТМ существенно различаются. Как было показано в главе 2, наблюдаемый эффект можно объяснить особенностями ионной ассоциации катионов ЧАС с обменивающимися анионами, т. е. с помощью теории Фуосса [56; 57; 119–121; 180]. При разработке электродов на комплексные гидрофобные ионы большого размера ($\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$, $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$) необходимо использовать максимально стерически затрудненные ЧАС (триоктадецильную или трицетильную). Таким образом, установлено, что НПО для цинк-, кобальтроданидных электродов увеличивается на 1–0,7 порядка в ряду ЧАС: ТОД \leq ТЦ $<$ ТЛ $<$ ТНОДА $<$ ТБ $<$ ТЭ $<$ ТМ.

3.2.4. Селективность цинк- и кобальтроданидных электродов

Для определения коэффициентов потенциометрической селективности применяли $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ и $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ на основе триоктадецильной ЧАС, пластифицированные 1-БН. На рис. 3.12–3.15 представлены зависимости потенциала цинкроданидного электрода от концентрации ионов Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} на фоне различных концентраций SCN^- .

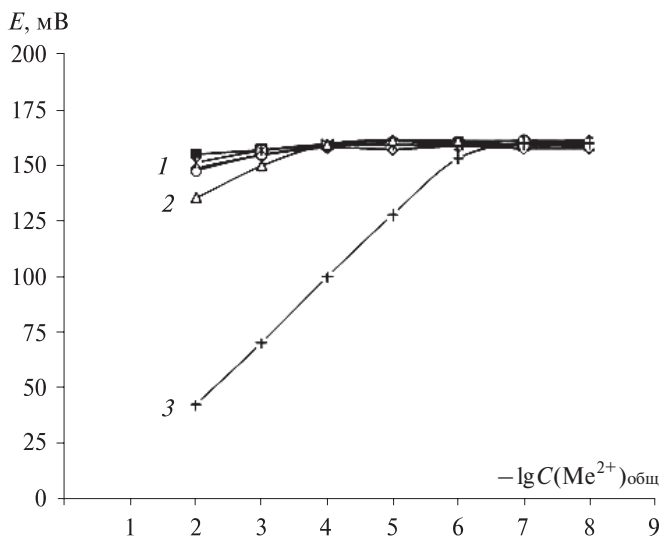


Рис. 3.12. Зависимость электродного потенциала $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ от $-\lg C(\text{Ме}^{2+})_{\text{общ}}$ при $C(\text{SCN}^-) = 0,1$ моль/л:
1 – Cd, Hg (II), Mn (II), Fe (II), Ni; 2 – Co; 3 – Zn [57]

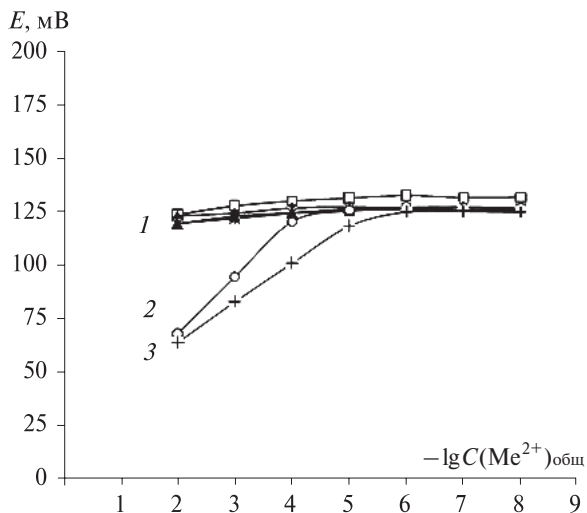


Рис. 3.13. Зависимость электродного потенциала $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}\text{-CЭ}$ от $-\lg C(\text{Me}^{2+})_{\text{общ}}$ при $C(\text{SCN}^-) = 1,0$ моль/л:
1 – Cd, Hg (II), Mn (II), Fe (II), Ni; 2 – Co; 3 – Zn [57]

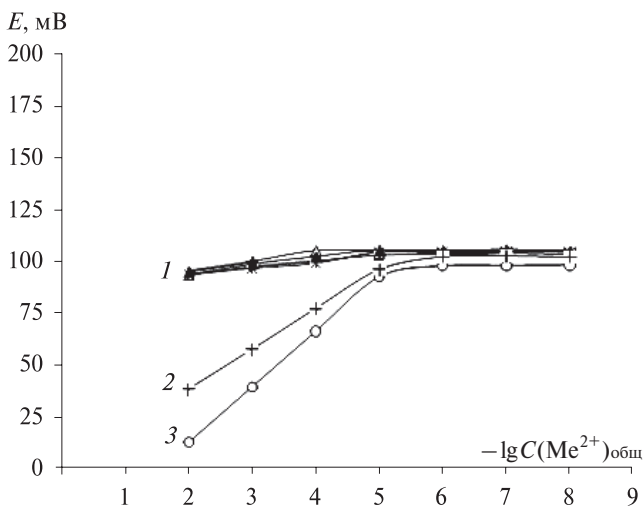


Рис. 3.14. Зависимость электродного потенциала $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}\text{-CЭ}$ от $-\lg C(\text{Me}^{2+})_{\text{общ}}$ при $C(\text{SCN}^-) = 2,0$ моль/л:
1 – Cd, Hg (II), Mn (II), Fe (II), Ni; 2 – Zn (II); 3 – Co (II) [57]

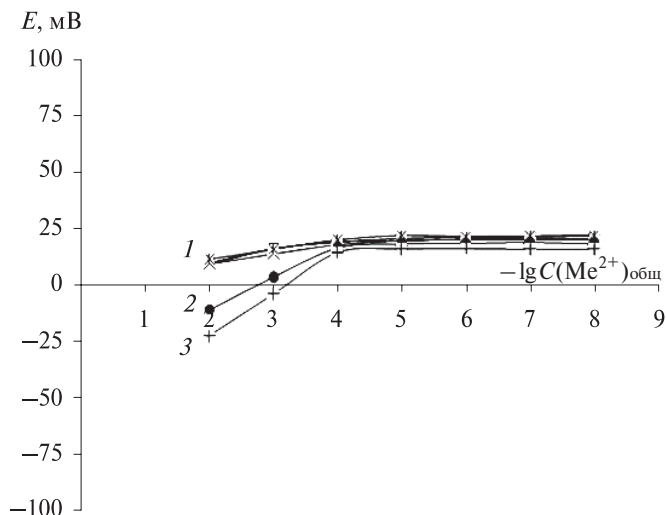


Рис. 3.15. Зависимость электродного потенциала $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}\text{-CЭ}$ от $-\lg C(\text{Me}^{2+})_{\text{общ}}$ при $C(\text{SCN}^-) = 4,0$ моль/л:
1 – Cd, Hg (II), Mn (II), Fe (II), Ni; 2 – Zn; 3 – Co [57]

На потенциал $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}\text{-CЭ}$ оказывают сильное влияние ионы кобальта, так как роданидные комплексы кобальта в силу своей достаточно высокой гидрофобности обладают также большим сродством к фазе мембраны (ЧАС). Как было показано, в роданидных комплексах Fe (II), Hg (II), Cd, Ni (II), Mn (II) центральный атом координирует роданид-ионы через атом серы и внешними оказываются атомы азота, поэтому их сродство к мембране слабее.

При высоких фоновых концентрациях роданида 2,0 моль/л, (см. рис. 3.14), и особенно 4,0 моль/л (см. рис. 3.15), чувствительность $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}\text{-CЭ}$ уменьшается, что, вероятно, связано с мешающим влиянием роданид-ионов. Оптимальной для определения цинка в присутствии мешающих ионов металлов, в том числе и кобальта, является концентрация роданид-ионов, равная 0,1 моль/л (см. рис. 3.12).

На рис. 3.16–3.19 представлены зависимости потенциала $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}\text{-CЭ}$ от концентрации ионов Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} на фоне различных концентраций роданид-ионов.

Оптимальная концентрация роданид-ионов, при которой возможно селективное определение кобальта в присутствии цинка, – 2,0 моль/л фоновый раствор KNCS (рис. 3.18).

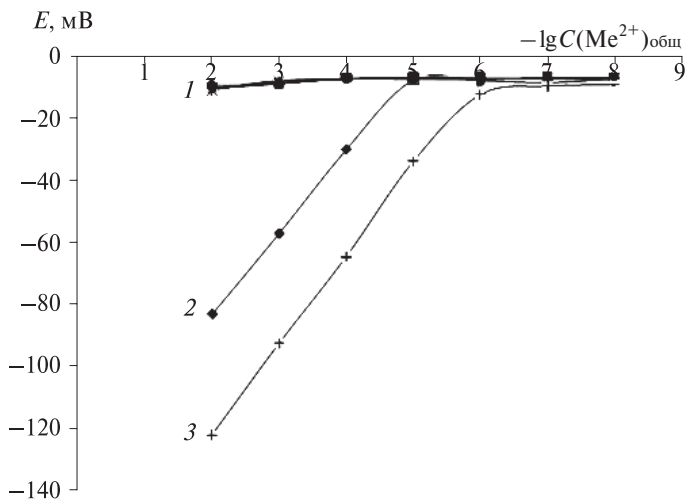


Рис. 3.16. Зависимость электродного потенциала $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ от $-\lg C(\text{Me}^{2+})_{\text{общ}}$ при $C(\text{SCN}^-) = 0,1$ моль/л:
1 – Cd, Hg (II), Mn (II), Fe (II), Ni; 2 – Co; 3 – Zn [57]

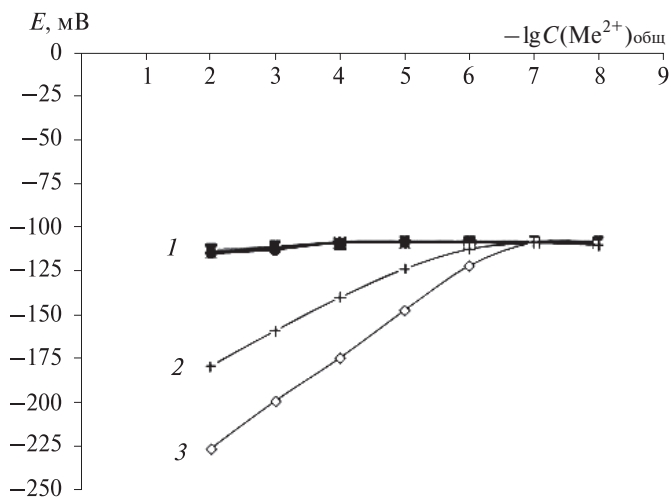


Рис. 3.17. Зависимость электродного потенциала $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ от $-\lg C(\text{Me}^{2+})_{\text{общ}}$ при $C(\text{SCN}^-) = 1,0$ моль/л:
1 – Cd, Hg (II), Mn (II), Fe (II), Ni; 2 – Zn; 3 – Co [57]

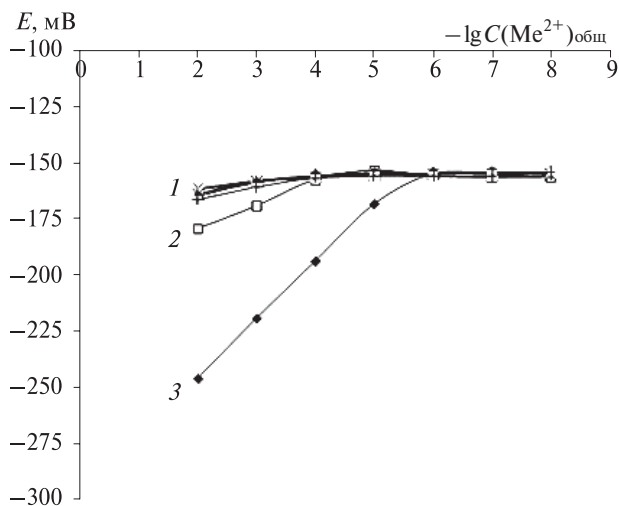


Рис. 3.18. Зависимость электродного потенциала $\text{Co(NCS)}_4^{2-}\text{-CЭ}$ от $-\lg C(\text{Me}^{2+})_{\text{общ}}$ при $C(\text{SCN}^-) = 2,0$ моль/л:
1 – Cd, Hg (II), Mn (II), Fe (II), Ni; 2 – Zn; 3 – Co [57]

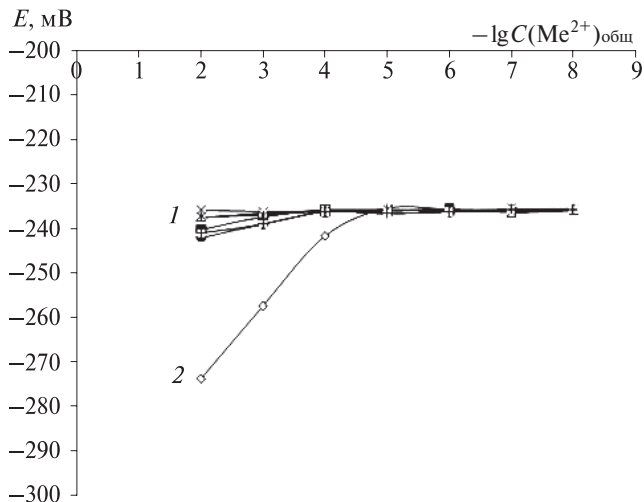


Рис. 3.19. Зависимость электродного потенциала $\text{Co(NCS)}_4^{2-}\text{-CЭ}$ от $-\lg C(\text{Me}^{2+})_{\text{общ}}$ при $C(\text{SCN}^-) = 4,0$ моль/л:
1 – Cd, Hg (II), Mn (II), Fe (II), Ni, Zn; 2 – Co [57]

Природа катиона высших ЧАС влияет на селективность цинк-, кобальтроданидных электродов: в результате замены триоктадецильной ЧАС на триметильную коэффициенты потенциометрической селективности увеличиваются.

Значения $K_{Zn(NCS)_4^{2-}, (Me^{2+})_{общ}}^{Pot}$ и $K_{Co(NCS)_4^{2-}, (Me^{2+})_{общ}}^{Pot}$ для электродов представлены в табл. 3.10.

Изменяя концентрацию фона лигандов, можно изменять селективность электрода к Co^{2+} в присутствии больших количеств Zn^{2+} , и наоборот, что важно, поскольку ранее [173] считалось, что кобальтроданидный электрод неселективен к кобальту в присутствии роданидов цинка. Кроме того, предлагаемый $Co(NCS)_4^{2-}$ -СЭ селективен к кобальту в присутствии Hg^{2+} , Cd^{2+} , тогда как некоторые современные цинк- и кобальт-СЭ обладают низкой селективностью к этим мешающим ионам [126; 129; 130; 134]. Обнаруженный эффект обращения ряда анионообменного средства к роданидным комплексам цинка и кобальта, достигнутый путем варьирования фоновой концентрацией роданид-ионов и позволивший проводить селективное определение цинка и кобальта при совместном присутствии, является важным аспектом исследований, так как в ряде других методов анализа — фотометрическом, титриметрическом, гравиметрическом — цинк и кобальт мешают селективному определению друг друга.

Таблица 3.10

Коэффициенты селективности $K_{Zn(NCS)_4^{2-}, (Me^{2+})_{общ}}^{Pot}$ и $K_{Co(NCS)_4^{2-}, (Me^{2+})_{общ}}^{Pot}$ на основе ТОД [57]

C(SCN ⁻) в фоне, моль/л	Ион металла					
	Co ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺
Zn(NCS)₄²⁻-СЭ						
0,1	3,4 · 10 ⁻⁴	1,3 · 10 ⁻⁴	1,1 · 10 ⁻⁴	1,1 · 10 ⁻⁴	1,0 · 10 ⁻⁴	1,1 · 10 ⁻⁴
1,0	0,6	1,4 · 10 ⁻³	1,4 · 10 ⁻³	1,1 · 10 ⁻³	1,1 · 10 ⁻³	1,1 · 10 ⁻³
2,0	20	1,2 · 10 ⁻³	1,1 · 10 ⁻³	1,0 · 10 ⁻³	1,3 · 10 ⁻³	1,2 · 10 ⁻³
4,0	50	1,1 · 10 ⁻³	5,9 · 10 ⁻⁴	9,3 · 10 ⁻⁴	1,1 · 10 ⁻³	1,1 · 10 ⁻³
Co(NCS)₄²⁻-СЭ						
0,1	33	1,5 · 10 ⁻³	1,7 · 10 ⁻³	1,4 · 10 ⁻³	1,6 · 10 ⁻³	1,5 · 10 ⁻³
1,0	2,0 · 10 ⁻²	6,7 · 10 ⁻⁵	6,9 · 10 ⁻⁵	6,4 · 10 ⁻⁵	6,0 · 10 ⁻⁵	7,2 · 10 ⁻⁵
2,0	3,3 · 10 ⁻³	8,7 · 10 ⁻⁴	9,6 · 10 ⁻⁴	7,1 · 10 ⁻⁴	7,5 · 10 ⁻⁴	1,1 · 10 ⁻³
4,0	8,3 · 10 ⁻³	5,6 · 10 ⁻³	1,1 · 10 ⁻²	4,3 · 10 ⁻³	5,6 · 10 ⁻³	9,1 · 10 ⁻³

Таким образом, способ координации роданид-ионов оказывает существенное влияние на селективность пленочных $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ и $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ на основе ЧАС, особенно к сильно мешающим ионам $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ и $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ соответственно. Обусловлено это тем, что наибольшим сродством к фазе мембраны электродов, как правило, обладают гидрофобные ионы. На фоне 0,1 моль/л KNCS селективность $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ к ионам $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ максимальна даже в присутствии Co^{2+} , так как при этой концентрации KNCS цинк координирует NCS^- через азот, тогда как Co^{2+} — через серу (глава 2, раздел 2.6).

При увеличении концентрации KNCS, когда Co^{2+} связан с NCS^- через атом азота, на первое место в анионообменном сродстве к фазе мембраны выходят ионы $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$, что открывает новые возможности в ионометрическом определении Co^{2+} . Оптимальной концентрацией SCN^- , при которой возможно селективное определение кобальта $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ в присутствии Zn^{2+} , является 2,0 моль/л раствор KNCS [44; 46; 47; 56; 57].

При увеличении концентрации KNCS (более 1,0 моль/л) увеличивается доля ионов $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ в растворе, которые, как было сказано выше, (глава 2, раздел 2.1) экстрагируются ионообменником — ЧАС. Кроме того, в видимом спектре роданида кобальта появляется пик при 615 нм (глава 2, раздел 2.6), относящийся к ионам $\text{Co}(\text{NCS})_3^-$ и $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ и, возможно, к ионам более высокого заряда [168].

Для объяснения изменения селективности при варьировании концентрацией KNCS предположили, что увеличение концентрации KNCS влечет за собой уменьшение концентрации «свободной» воды за счет гидратации ионов K^+ (координационное число (КЧ) с молекулами воды равно 4) и особенно ионов NCS^- , для которых КЧ = 9 [181], что в свою очередь проявляется в изменении способа координации ионов NCS^- ионами кобальта по изотиоцианатному типу, т. е. так, чтобы гидрофобные атомы серы оказывались внешними и «экранировали» гидрофильный азот. Согласно [181] молекулы воды окружают SCN^- -ион на различных расстояниях: $\text{H}_2\text{O} \dots (2,73 \text{ \AA}) \dots \text{NCS}^- \dots (3,3 \text{ \AA}) \dots (\text{H}_2\text{O})$.

С целью подтверждения выдвинутого предположения были записаны ИК-спектры раствора роданида кобальта на фоне 0,5 моль/л KNCS (когда SCN^- -ионы координированы и через азот, и через серу, и в присутствии различных концентраций NH_4Cl (рис. 3.20)). Введением в раствор NH_4Cl предполагалось связывать молекулы воды вокруг ионов Cl^- (координационное число 4) и NH_4^+ (координационное число 4, так же как у K^+), тем самым уменьшать долю «свободной» воды.

Из рис. 3.20 видно, что при введении в раствор 0,1 моль/л NH_4Cl из спектра (рис. 2.20, (3)) исчезает плечо 2134 см^{-1} и остаются полосы 2104

(тиоцианатная координация SCN^- -ионов) и 2065 см^{-1} (изотиоцианатная координация SCN^- -ионов). При дальнейшем увеличении концентрации NH_4Cl до $0,25 \text{ моль/л}$ или $1,0 \text{ моль/л}$ вместо полосы 2104 см^{-1} появляется плечо около 2100 см^{-1} и увеличивается интенсивность пика при 2065 см^{-1} . При концентрации $3,0 \text{ моль/л}$ NH_4Cl (см. рис. 3.20) плечо становится менее четким.

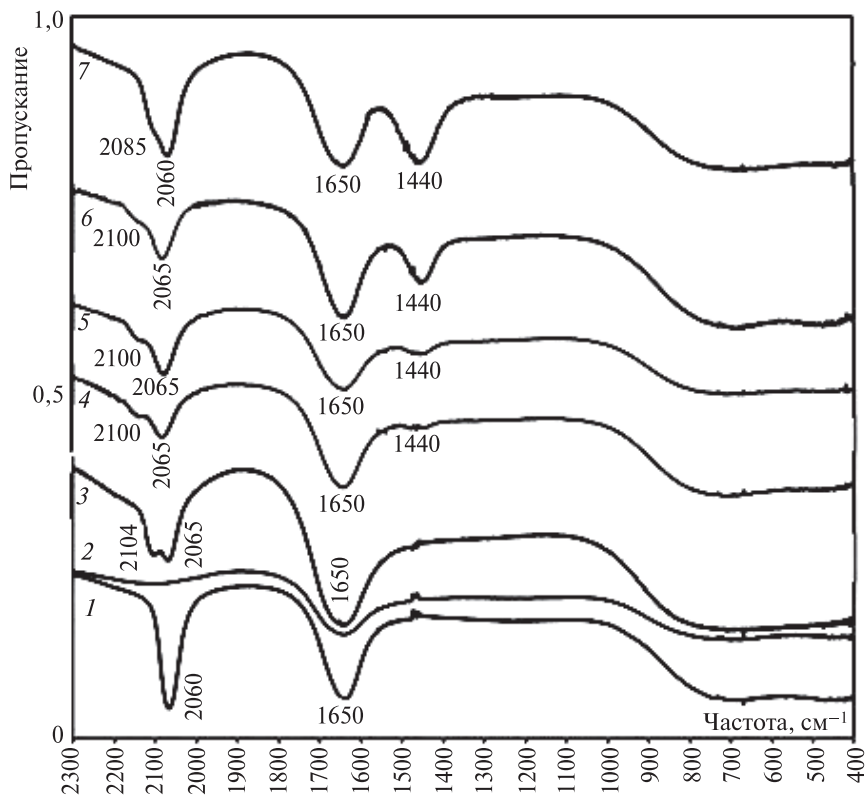


Рис. 3.20. ИК-спектры поглощения:

1 – KNCS ($0,5 \text{ моль/л}$);
 2 – хлорида кобальта ($0,5 \text{ моль/л}$) и роданидов кобальта
 ($C(\text{Co}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $C(\text{KNCS}) = 0,5 \text{ моль/л}$) на фоне NH_4Cl , моль/л ;
 3 – $0,1$; 4 – $0,25$; 5 – $1,0$; 6 – $3,0$; 7 – $5,0$

При концентрации $5,0 \text{ моль/л}$ NH_4Cl (см. рис. 3.20) плечо практически исчезает и проявляется в ИК-спектре в виде перегиба около 2085 см^{-1}

(изотиоцианатная координация SCN^- -ионов), также возрастает интенсивность полосы 2060 см^{-1} , т. е. происходит изменение способа координации и ионы Co^{2+} связываются с SCN^- по изотиоцианатному типу. Возможно, расщепление полосы $\nu(\text{CN})$ в спектре водного раствора (рис. 3.20) объясняется некоторым искажением тетраэдрической структуры ионов $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$, обусловленным влиянием молекул воды, также как и для ионов $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ (рис. 2.20, (I)), иначе в спектрах обнаруживалась бы только одна симметричная полоса колебаний $\nu(\text{CN})$.

Полоса 1440 см^{-1} относится к $\nu_4(\text{NH}_4^+)$. Согласно [162] в области $2100\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре NH_4Cl не наблюдается характеристических полос.

В табл. 3.11 представлены значения K^{Pot} электродов на основе ЧАС на фоне $0,5 \text{ моль/л}$ KNCS и в присутствии различных концентраций NH_4Cl , а также на фоне $5,0 \text{ моль/л}$ NH_4Cl при варьировании концентраций KNCS .

Таблица 3.11

Коэффициенты селективности K^{Pot}
для $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ и $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ

$C(\text{NH}_4\text{Cl})$, моль/л	$C(\text{KNCS}) = 0,5 \text{ моль/л}$	$C(\text{KNCS})$, моль/л	$C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 5,0 \text{ моль/л}$
	$K^{\text{Pot}}(\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}\text{-СЭ})$		$K^{\text{Pot}}(\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}\text{-СЭ})$
0,25	$3,9 \cdot 10^{-2}$	0,1	$6,5 \cdot 10^{-2}$
1,0	$9,4 \cdot 10^{-2}$	0,5	0,52
3,0	0,32	1,0	12
5,0	0,52	2,0	40
	$K^{\text{Pot}}(\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}\text{-СЭ})$		$K^{\text{Pot}}(\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}\text{-СЭ})$
0,25	0,64	0,1	1,3
1,0	0,38	0,5	$6,6 \cdot 10^{-2}$
3,0	$8,6 \cdot 10^{-2}$	1,0	$4,6 \cdot 10^{-3}$
5,0	$6,6 \cdot 10^{-2}$	2,0	$6,7 \cdot 10^{-4}$

Видно, что введение в раствор NH_4Cl улучшает селективность $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ к потенциалопределяющим ионам в присутствии мешающих $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$, а также изменяет селективность $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ из-за изменения способа координации SCN^- , что, в свою очередь, согласуется с результатами ИК-спектроскопии. В [78] отсутствует информация о хлоридных комплексах кобальта. Согласно [56] определению $\text{Zn}(\text{II})$ не мешают 10000-кратные молярные избытки Cl^- -ионов.

В роданидных комплексах двухвалентных катионов Fe, Hg, Cd, Ni, Mn центральный атом координирует SCN^- через атом серы, и внешними оказываются гидрофильные атомы азота, поэтому их сродство к мембране электродов намного слабее и электроды практически не имеют на них отклика (см. рис. 3.12–3.19). По мере увеличения фоновой концентрации KNCS происходит некоторое увеличение коэффициентов селективности (см. табл. 3.10), обусловленное, видимо, образованием роданидных комплексов посторонних металлов. Однако K^{Pot} по-прежнему имеют низкие значения, следовательно, электроды имеют высокую селективность к потенциалопределяющим ионам [52; 53].

Глава 4 | ЛИГАНДНАЯ ФУНКЦИЯ ЦИНК- И КОБАЛЬТРОДАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

4.1. МЕХАНИЗМ ПОЯВЛЕНИЯ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЛИГАНДНОЙ ФУНКЦИИ ЦИНК- И КОБАЛЬТРОДАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Как было показано в главе 3, один из важнейших факторов, ответственных за величину потенциала ИСЭ, обратимых к анионным комплексам металлов, — концентрация лиганда. Ионоселективные электроды, обратимые к анионным комплексам (HgBr_3^- , HgI_3^- , $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$, $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$, BiBr_4^- , BiI_4^- , PdBr_3^- , CdI_4^{2-} , CdBr_4^{2-} , CdCl_4^{2-} и др.), способны проявлять лигандные функции в растворах, не содержащих ионов соответствующего металла или содержащих их в фиксированной концентрации, что расширяет их аналитическое применение. Благодаря проявлению фактора комплексообразования селективность этих электродов выше, чем селективность электродов на основе ЧАС, находящихся в мембране в форме лиганда [4; 13; 39; 41; 43; 45; 56; 57; 178; 182; 183].

Однако свойства этой функции необычны. В частности, она имеет аномально высокую крутизну, что затрудняет ее описание на основе традиционных подходов.

Схематически механизм появления лигандной функции электрода на основе тетрароданида цинка можно представить следующим образом.

При контакте электродов с водным раствором ионов лиганда (при условии первоначального отсутствия комплексообразующего металла в растворе) в поверхностном слое мембраны и контактирующем с мембраной поверхностном слое водного раствора протекает реакция (3.4) и далее происходит ступенчатая диссоциация роданидного комплекса (3.5–3.8). При низких концентрациях роданид-ионов (до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) большинство вышедших из мембраны комплексов диссоциируют практически полностью. Процессы ступенчатой диссоциации при концентрации электродно-активного вещества в мембране выше $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л мало влияют на концентрацию цинкроданидного комплекса в мембране, но очень сильно — на концентрацию (активность) роданидного комплекса в приэлектродном слое. Это и является основной причиной изменения потенциала с изменением концентрации роданид-ионов. Влияние роданид-ионов

объясняется также их значительной гидрофобностью. С повышением концентрации роданид-ионов усиливается вымывание цинкроданидного комплекса из мембраны и снижается потенциал, т. е. проявляется анионная (лигандная) функция [4; 13; 39; 41; 43; 45; 56; 57; 178].

Брутто-концентрацию цинка, вышедшего из мембраны в приэлектродный слой раствора при следующих допущениях: близость объемов фаз мембраны и раствора, в которых устанавливается равновесие; незначительная доля ЭАВ в лигандной форме ($[C_{Zn}]_b = 0,5 \cdot [R_4N^+SCN^-]_{орг}$) до контакта электрода с раствором, можно найти по уравнению (4.1):

$$[C_{Zn}] = 3 \sqrt{\frac{[SCN^-]^2}{K_{2SCN^-}^{Zn(NCS)_4^{2-}}} \cdot \frac{C_{0,(R_4N)_2Zn(NCS)_4}}{4}}. \quad (4.1)$$

Концентрация потенциалопределяющих анионов $Zn(NCS)_4^{2-}$ будет равна

$$[Zn(NCS)_4^{2-}] = \frac{[Zn]_{общ}}{\alpha}. \quad (4.2)$$

Решая совместно (1) и (2) и учитывая, что

$$K_{2SCN^-}^{Zn(NCS)_4^{2-}} = \frac{K_{2SCN^-}^{Zn(NCS)_4^{2-}}}{\alpha}, \quad (4.3)$$

получим

$$[Zn(NCS)_4^{2-}] = 3 \sqrt{\frac{[(R_4N)_2Zn(NCS)_4] \cdot [SCN^-]^2}{4K_{2SCN^-}^{Zn(NCS)_4^{2-}} \cdot \alpha^2}}. \quad (4.4)$$

Тогда роданидная функция $Zn(NCS)_4^{2-}$ -СЭ (также и $Co(NCS)_4^{2-}$ -СЭ) электрода будет описываться уравнением

$$E = E^0 + \frac{\Theta}{3z} \lg \frac{[(R_4N)_2Zn(NCS)_4] \cdot [SCN^-]^2}{4K_{2SCN^-}^{Zn(NCS)_4^{2-}} \cdot \alpha^2} \quad (4.5)$$

или

$$E = E^0 - \frac{\Theta}{6} \lg \frac{\frac{1}{4} \cdot C \cdot K_{Me(NCS)_4^{2-}}^{2SCN^-} \cdot f_{Me(NCS)_4^{2-}}^3 \cdot [SCN^-]^2}{\alpha^2}, \quad (4.6)$$

где z – заряд электродноактивного комплекса; E^0 – стандартный потенциал электрода, мВ; $\Theta = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{F}$; C – концентрация ЧАС в комплексной

форме, моль/л; $K_{\text{Me(NCS)}_4^{2-}}^{2\text{SCN}^-}$ — концентрационная константа обмена; $f_{\text{Me(NCS)}_4^{2-}}$ — коэффициент активности; $[\text{SCN}^-]$ — равновесная концентрация роданид-ионов в растворе, моль/л; α — коэффициент побочной реакции (уравнение 2.25).

Значение E^0 можно определить, измеряя потенциал электрода в растворе с низкими концентрациями цинка и роданида, чтобы можно было пренебречь коэффициентами активности ионов

$$E^0 = E_i - \frac{\Theta}{2} \lg \frac{[\text{Zn}]_i}{\alpha}. \quad (4.7)$$

Процессы (3.5–3.8), на основе которых получены уравнения (4.5 и 4.6), естественно, не являются единственно возможным путем перехода цинка из мембраны в водный раствор. Вполне возможны и другие процессы, например:



и далее участие $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ в процессах (3.5–3.8).

Однако рассмотрение такого механизма малоперспективно, ибо существенно осложнит описание, так как потребуются найти практически недоступные величины: константу разложения роданидного комплекса цинка K_i и коэффициент распределения цинка между раствором и полимерной мембраной D .

Как было сказано выше, экстракционная способность мембраны во многом зависит от природы пластификатора. Поэтому ионообменную экстракцию мембраной можно моделировать аналогичным процессом в системе 1-хлорнафталин — вода. Найденное среднее значение $\lg K_{2\text{SCN}^-}^{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}$ составило $11,99 \pm 0,15$ ($K_{2\text{SCN}^-}^{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} = 9,77 \cdot 10^{11}$). Остальные члены уравнений (4.5, 4.6) доступны, что и позволяет его проверить. Рассчитанный в соответствии с уравнениями (4.5, 4.6) наклон роданидной функции при концентрации роданид-ионов 10^{-2} – 10^{-3} моль/л имеет значение около 96 мВ/– $\lg C_{\text{SCN}^-}$.

Как следует из рис. 4.1, экспериментальный наклон роданидной функции цинкроданидного электрода в области концентраций 10^{-1} – 10^{-3} моль/л близок к этой величине. При высоких концентрациях роданид-ионов, согласно уравнениям (4.5, 4.6), наклон снижается до 60–80 мВ, что подтверждается экспериментально [4; 54; 55].

Наконец, рассчитанная по уравнениям (4.5, 4.6) роданидная функция близка к экспериментальной до концентрации роданид-ионов, примерно равной 10^{-4} моль/л, хотя и идет несколько выше. Как было сказано ранее, в результате предыдущих контактов ИСЭ с раствором происходит «вымывание» цинка в раствор и в поверхностном слое мембраны накапливается $R_4N^+SCN^-$, выход цинка во всем интервале концентраций роданид-ионов снижается и потенциал растет. Предложенное уравнение не отражает появления НПО для роданидной функции. Расчетная зависимость согласуется с экспериментальной до концентрации роданид-ионов, примерно равной $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

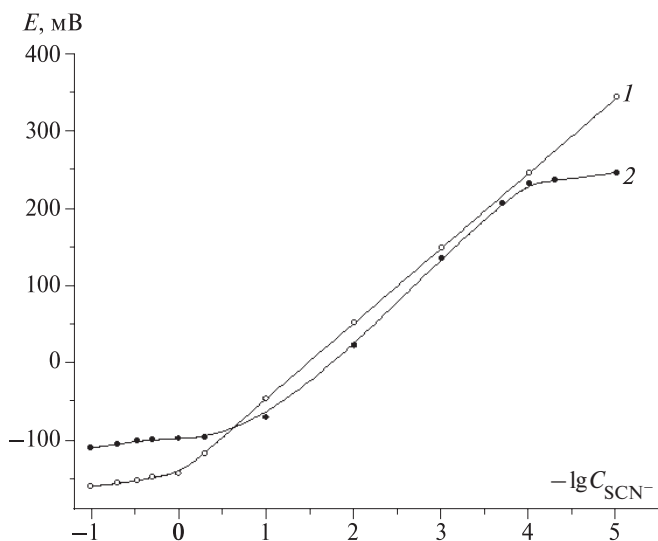


Рис. 4.1. Электродные функции $Zn(NCS)_4^{2-}$ -СЭ в растворе KNCS:
1 – рассчитанная по уравнению (4.6), 2 – экспериментальная
(ЧАС – $(TO)_2Zn(NCS)_4$, $C_{ЭАВ} = 1,2\%$) [56]

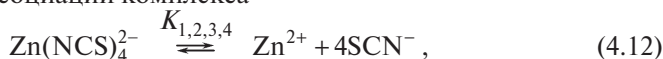
Уравнение (4.5) выведено при условии, что можно пренебречь изменением равновесной концентрации лиганда за счет его выхода из мембраны по реакции



где K_{ex} – константа экстракции:

$$K_{ex} = \frac{[(R_4N)_2Zn(NCS)_4]_{\text{орг}}}{[Zn^{2+}]_B [SCN^-]_B^2 [R_4NSCN]_{\text{орг}}^2}. \quad (4.11)$$

С учетом диссоциации комплекса



где $K_{1,2,3,4}$ — полная константа нестойкости

$$K_{1,2,3,4} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{SCN}^-]^4}{[\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}]}, \quad (4.13)$$

легко показать, что

$$K_{\text{ex}} = \frac{K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}}{K_{1,2,3,4}}. \quad (4.14)$$

Рассмотрим случай, когда мембрана контактирует с раствором, не содержащим ионов SCN^- . При условии малой степени разрушения ЭАВ справедливо соотношение

$$[(\text{R}_4\text{N})_2\text{Zn}(\text{NCS})_4]_{\text{исх}} \approx \theta [(\text{R}_4\text{N})_2\text{Zn}(\text{NCS})_4]_{\text{равн}}. \quad (4.15)$$

При этом коэффициент побочной реакции очень велик, и практически весь цинк находится в форме двухзарядного катиона, концентрация которого в приэлектродном слое раствора определяется соотношением

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{в}} \approx \frac{1}{2} [\text{R}_4\text{NSCN}]_{\text{орг}} \approx \frac{1}{2} [\text{SCN}^-]_{\text{в}}. \quad (4.16)$$

Из (4.11) следует

$$[(\text{R}_4\text{N})_2\text{Zn}(\text{NCS})_4]_{\text{орг}} = K_{\text{ex}} ([\text{SCN}^-]_{\text{в}})^2 \cdot \frac{[\text{SCN}^-]_{\text{в}}}{2} \cdot [\text{SCN}^-]_{\text{в}}^2). \quad (4.17)$$

С учетом (4.14) получаем

$$\text{НПО} = 5 \sqrt{\frac{[(\text{R}_4\text{N})_2\text{Zn}(\text{NCS})_4]_{\text{орг}} \cdot K_{1,2,3,4} \cdot 2}{K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}}}. \quad (4.18)$$

Рассчитанный по уравнению (4.18) НПО составляет $4,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что выше экспериментального ($1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Вероятно, это связано с нестрогостью допущения (4.16). В результате предыдущих контактов ИСЭ с раствором происходила потеря цинка и роданида и накопление в мембране $\text{R}_4\text{N}^+\text{SCN}^-$. Тогда

$$2[\text{R}_4\text{NSCN}]_{\text{орг}} > [\text{Zn}^{2+}]_{\text{в}} \approx 2[\text{SCN}^-]_{\text{в}}, \quad (4.19)$$

что приводит к снижению выхода роданид-ионов из мембраны и, следовательно, НПО. Различие рассчитанного значения НПО и определенного экспериментально можно объяснить неточностью предположения о ра-

венстве объемов фазы мембраны и приэлектродного слоя раствора, в которых устанавливается квазиравновесное состояние. Причины возникновения этого явления описаны ранее, здесь стоит отметить, что для учета данного факта уравнение (4.18) следует дополнить множителем V_m/V_p , который приведет к уменьшению расчетного значения НПО.

Определенный вклад в появление роданид-ионов в приэлектродном слое и, следовательно, в увеличение НПО вносит также следующая реакция:



В качестве An^- могут выступать гидрокарбонат- или нитрат-ионы, имеющиеся в незначительных количествах в дистиллированной воде.

Роданидная функция цинкроданидного электрода может быть использована на практике для определения содержания роданид-ионов на фоне избытков посторонних минеральных ионов. Кроме того, селективность цинкроданидного электрода по отношению к роданид-иону в ряде случаев выше, чем у электрода на основе $R_4N^+SCN^-$ (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Потенциометрические коэффициенты селективности

Мешающий ион, j	Коэффициент селективности SCN^- -СЭ [13]	Коэффициент селективности $Zn(NCS)_4^{2-}$ -СЭ [56]
I^-	0,2	0,09
ClO_4^-	8,0	0,9

Из результатов, представленных в табл. 4.1, следует, что с использованием цинкроданидного электрода возможно селективное определение роданид-иона в присутствии даже такого гидрофобного аниона, как ClO_4^- .

Зависимость роданидной функции $Zn(NCS)_4^{2-}$ -СЭ от pH имеет вид, аналогичный представленному на рис. 3.2, т. е. pH не оказывает существенного влияния в области 2,5–9 единиц. При $pH > 9$ происходит резкое увеличение потенциала, связанное со значительным уменьшением концентрации потенциалопределяющих ионов из-за образования гидроксокомплексов. При pH менее 2 увеличение потенциала связано с образованием роданистоводородной кислоты ($pK \approx -1$).

Однако более интересна роданидная функция на фоне постоянной концентрации ионов цинка, так как согласно [4; 39; 41; 43; 45–48; 50; 56; 57] функция такого типа отличается большими стабильностью и селективностью к роданид-ионам, повышающимися с ростом концентрации ионов цинка. Потенциал электрода определяется сосуществованием в растворе различных комплексных частиц [4; 57]:

$$E_1 = E^0 + \Theta \cdot \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{CNS}^-]^4}{K_{1-4}}, \quad (4.21)$$

$$E_2 = E^0 + \Theta \cdot \lg \frac{[\text{ZnNCS}^+] \cdot [\text{CNS}^-]^3}{K_{2-4}}, \quad (4.22)$$

$$E_3 = E^0 + \Theta \cdot \lg \frac{[\text{Zn}(\text{NCS})_2] \cdot [\text{CNS}^-]^2}{K_{3,4}}, \quad (4.23)$$

$$E_4 = E^0 + \Theta \cdot \lg \frac{[\text{Zn}(\text{NCS})_3^-] \cdot [\text{CNS}^-]}{K_4}, \quad (4.24)$$

$$E_5 = E^0 + \Theta \cdot \lg [\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}]. \quad (4.25)$$

Роданидную функцию $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ и $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ в растворах лигандов на высоких фоновых концентрациях цинка или кобальта (1–5 моль/л) можно описать следующим уравнением [4; 57]:

$$E = E^0 + 2 \cdot \Theta \cdot \lg [\text{CNS}^-]. \quad (4.26)$$

Величина наклона роданидной функции, рассчитанная по уравнению (4.26), имеет значение около 118 мВ/–lgC_{SCN[–]}.

4.2. ЛИГАНДНАЯ ФУНКЦИЯ ЦИНК- И КОБАЛЬТРОДАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Экспериментальные наклоны и нижние пределы обнаружения роданидов для $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ -СЭ представлены в табл. 4.2.

Наклон роданидной функции в отсутствие в растворе ионов цинка в области концентраций роданид-ионов, равной $1 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, близок к величине, рассчитанной по уравнениям (4.5, 4.6). При высоких концентрациях роданид-ионов наклон снижается до 65–69 мВ/–lgC_{SCN[–]}.

Наклон роданидной функции $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л SCN[–] и в отсутствие в растворе ионов кобальта составляет 87–90 мВ/–lgC_{SCN[–]}, а при концентрации роданид-ионов от $1 \cdot 10^{-1}$ до 1,0 моль/л наклон становится равным 78–79 мВ/–lgC_{SCN[–]} (табл. 4.3).

При создании в растворе фоновой концентрации CoCl₂ или ZnCl₂ уменьшается потенциал $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ и $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ (рис. 4.2 и 4.3), что положительно сказывается на их селективности к роданид-ионам. Создание высокой фоновой концентрации CoCl₂ или ZnCl₂ приводит к уменьшению НПО роданидов.

Таблица 4.2

**Значения наклонов роданидной функции и нижних пределов обнаружения
роданидов для $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ [57]**

C_{Zn}^{2+} , моль/л	Наклон, мВ/ $-\lg C_{\text{SCN}^-}$, в диапазоне $C(\text{SCN}^-)$, моль/л				НПО, моль/л
	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}$	
0	94 ± 1	94 ± 2	94 ± 2	76 ± 2	$6,2 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-5}$	91 ± 3	90 ± 2	92 ± 2	74 ± 1	$6,5 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-4}$	91 ± 2	92 ± 2	74 ± 1	76 ± 2	$6,1 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-3}$	93 ± 2	93 ± 2	81 ± 2	79 ± 2	$5,3 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-2}$	93 ± 3	92 ± 3	88 ± 2	83 ± 1	$4,6 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-1}$	95 ± 2	96 ± 2	97 ± 2	87 ± 1	$4,1 \cdot 10^{-6}$
1,0	98 ± 2	117 ± 3	121 ± 3	94 ± 2	$3,4 \cdot 10^{-6}$
5,0	97 ± 2	125 ± 3	130 ± 2	100 ± 2	$2,8 \cdot 10^{-6}$

Таблица 4.3

**Значения наклонов роданидной функции и нижних пределов обнаружения
роданидов для $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ [57]**

C_{Co}^{2+} , моль/л	Наклон, мВ/ $-\lg C_{\text{SCN}^-}$, в диапазоне $C(\text{SCN}^-)$, моль/л					НПО, моль/л
	$1,0 - 1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}$	
0	78 ± 1	90 ± 1	88 ± 2	91 ± 2	72 ± 2	$7,2 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-2}$	49 ± 2	90 ± 3	91 ± 2	92 ± 2	74 ± 1	$5,8 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-1}$	55 ± 2	97 ± 2	97 ± 2	99 ± 2	78 ± 1	$4,9 \cdot 10^{-6}$
1,0	62 ± 2	103 ± 3	117 ± 2	111 ± 3	80 ± 2	$4,0 \cdot 10^{-6}$
3,5	67 ± 3	95 ± 2	121 ± 3	126 ± 2	84 ± 2	$3,2 \cdot 10^{-6}$

Как видно из рис. 4.2 и 4.3, при концентрации роданида более 0,2 моль/л наблюдается отклонение от линейности роданидной функции (наклон функции в диапазоне концентраций SCN^- от 0,1 до 1,0 моль/л существенно уменьшается).

Полученный результат можно объяснить увеличением доли ионов $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ и $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ в растворе и обратимостью электродов как к ионам SCN^- , так и $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$, $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$. На НПО роданидов для $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ и $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ можно влиять не только, создавая определенную фоновую концентрацию CoCl_2 или ZnCl_2 , но и изменяя состав мембран (табл. 4.4).

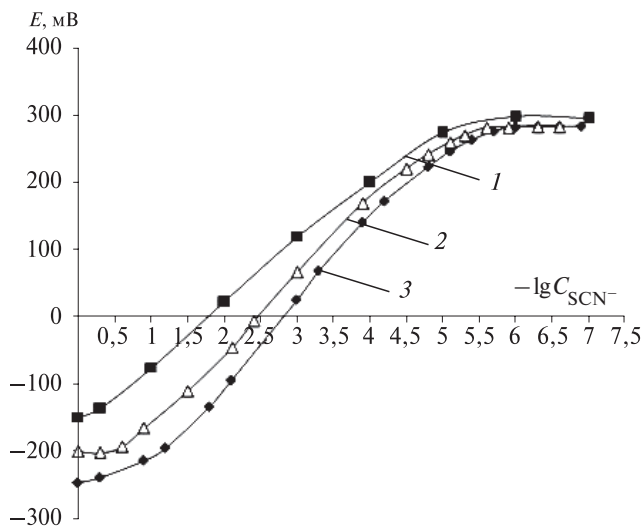


Рис. 4.2. Роданидная функция $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ на основе ТМ:
1 – в отсутствие ZnCl_2 в фоне; 2 – 1,0 моль/л ZnCl_2 ; 3 – 5,0 моль/л ZnCl_2 [57]

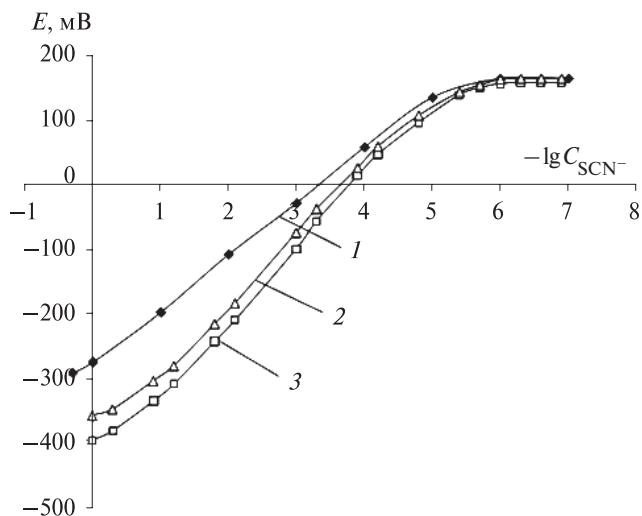


Рис. 4.3. Роданидная функция $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ на основе ТМ:
1 – в отсутствие CoCl_2 в фоне; 2 – 1,0 моль/л CoCl_2 ;
3 – 3,5 моль/л CoCl_2 [48; 50; 57]

Таблица 4.4

Значения НПО роданидов для $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ и $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ [57]

Пластификатор	НПО, моль/л SCN^-		
	ТМ	ТНОДА	ТОД
$\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ			
ДБФ	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
1-БН	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
$\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ			
ДДФ	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
1-БН	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$

Замена электродов на основе ЧАС с длинноцепочечными заместителями (ТНОДА и ТОД) на стерически доступную триметильную ЧАС приводит к уменьшению НПО роданидов. Такая тенденция противоположна той, что наблюдается при определении цинка в форме тетрароданоцинкат-иона, когда ЧАС, содержащие длинноцепочечные гидрофобные заместители при четвертичном атоме азота, способствуют увеличению сродства фазы ионообменника к гидрофобным и большим по размеру ионам $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ и $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ [57].

4.3. СЕЛЕКТИВНОСТЬ ЦИНК- И КОБАЛЬТРОДАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ К РОДАНИД-ИОНАМ

Перхлораты занимают первое место в ряду селективности Гоффмейстера: $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ [150], поэтому составляют серьезную конкуренцию роданид-СЭ, а также $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ, $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ в определении SCN^- в присутствии ионов ClO_4^- [4; 13; 15; 56; 57; 151; 184]. На рис. 4.4 представлены зависимости, отражающие влияние на потенциал цинкроданидного электрода (на основе ТМ) концентрации перхлорат-ионов.

Для сравнения результатов, полученных для $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ, приведены зависимости потенциала роданидного электрода на основе триметильной ЧАС от концентрации перхлорат-ионов (рис. 4.5), из которых видно, что на любой из изученных фоновых концентраций роданид-ионов заметно проявляется мешающее влияние ионов ClO_4^- .

Создание фоновой концентрации ZnCl_2 минимизирует мешающее влияние гидрофобных ионов ClO_4^- , тем самым нарушается ряд селективности Гоффмейстера (рис. 4.6–4.9).

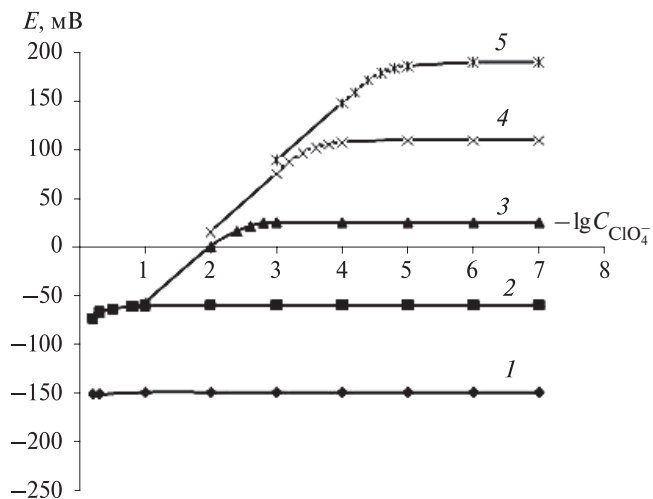


Рис. 4.4. Влияние перхлорат-ионов на потенциал $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}\text{-CЭ}$ на фоне различных концентраций KNCS , моль/л:
 1 – $1 \cdot 10^{-1}$; 2 – $1 \cdot 10^{-2}$; 3 – $1 \cdot 10^{-3}$; 4 – $1 \cdot 10^{-4}$; 5 – $1 \cdot 10^{-5}$ [57]

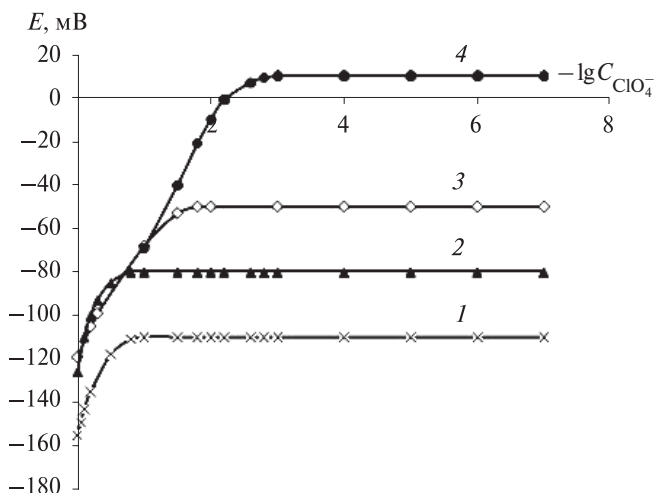


Рис. 4.5. Влияние перхлорат-ионов на потенциал роданидного электрода на фоне различных концентраций KNCS , моль/л:
 1 – 1,0; 2 – 0,5; 3 – $1 \cdot 10^{-1}$; 4 – $1 \cdot 10^{-2}$ [57]

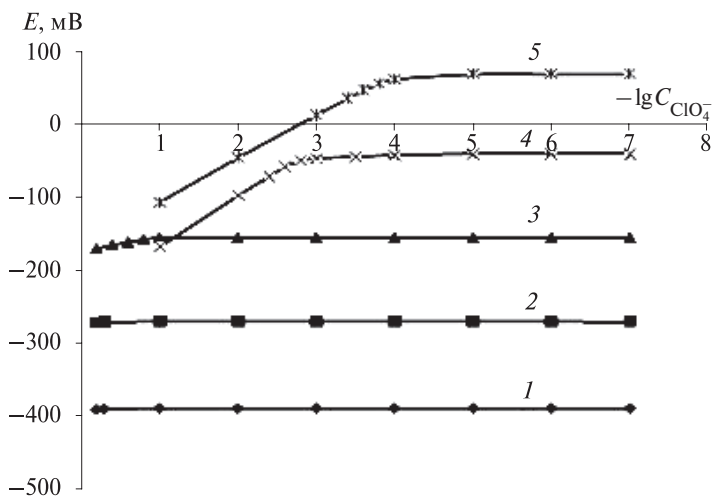


Рис. 4.6. Влияние перхлорат-ионов на потенциал $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ на фоне 0,01 моль/л ZnCl_2 и на фоне KNCS , моль/л: 1 – $1 \cdot 10^{-1}$; 2 – $1 \cdot 10^{-2}$; 3 – $1 \cdot 10^{-3}$; 4 – $1 \cdot 10^{-4}$; 5 – $1 \cdot 10^{-5}$ [57]

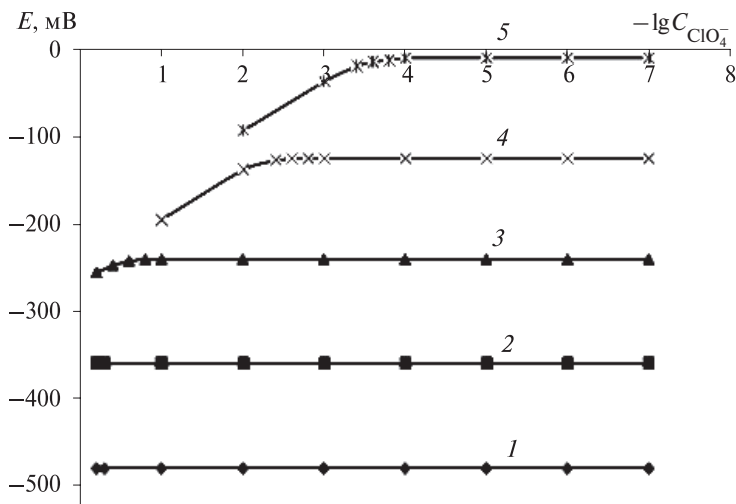


Рис. 4.7. Влияние перхлорат-ионов на потенциал $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ на фоне 0,1 моль/л ZnCl_2 и на фоне различных концентраций KNCS , моль/л: 1 – $1 \cdot 10^{-1}$; 2 – $1 \cdot 10^{-2}$; 3 – $1 \cdot 10^{-3}$; 4 – $1 \cdot 10^{-4}$; 5 – $1 \cdot 10^{-5}$ [57]

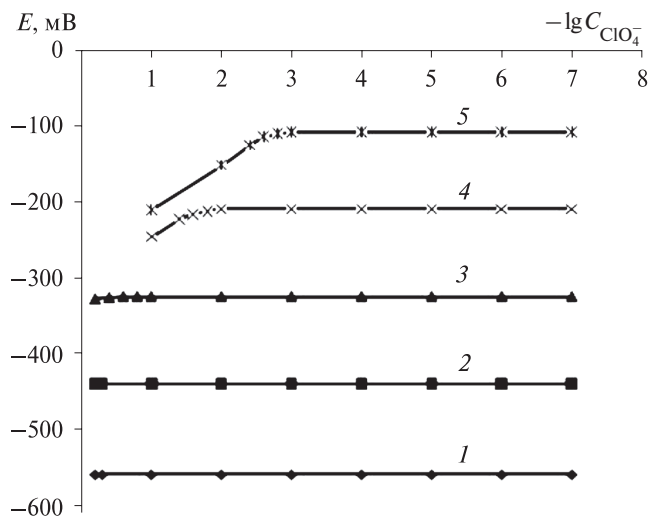


Рис. 4.8. Влияние перхлорат-ионов на потенциал $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}\text{-CЭ}$ на фоне 1,0 моль/л ZnCl_2 и на фоне различных концентраций KNCS , моль/л: 1 – $1 \cdot 10^{-1}$; 2 – $1 \cdot 10^{-2}$; 3 – $1 \cdot 10^{-3}$; 4 – $1 \cdot 10^{-4}$; 5 – $1 \cdot 10^{-5}$ [57]

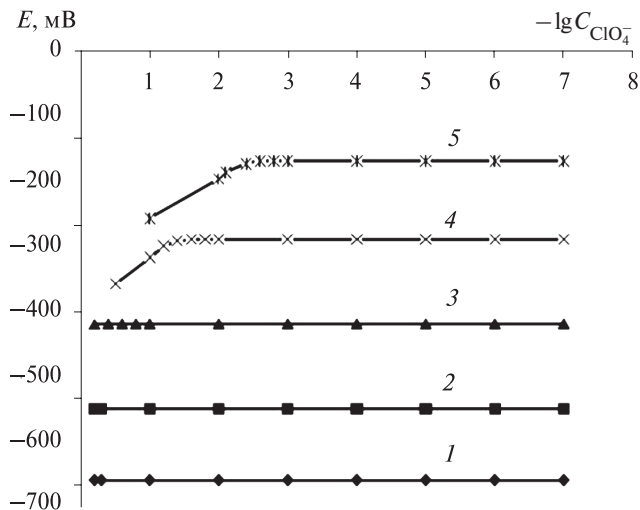


Рис. 4.9. Влияние перхлорат-ионов на потенциал $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}\text{-CЭ}$ на фоне 5,0 моль/л ZnCl_2 и на фоне различных концентраций KNCS , моль/л: 1 – $1 \cdot 10^{-1}$; 2 – $1 \cdot 10^{-2}$; 3 – $1 \cdot 10^{-3}$; 4 – $1 \cdot 10^{-4}$; 5 – $1 \cdot 10^{-5}$ [57]

Из уравнений (3.5–3.8, глава 3) следует, что из мембраны ионами SCN^- вытесняются в водный раствор ионы $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$, которые ступенчато диссоциируют, генерируя в раствор помимо роданид-ионов и ионы Zn^{2+} . Высокая селективность $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ к ионам SCN^- объясняется тем, что цинк образует с роданид-ионами значительно лучше экстрагирующиеся комплексы (обладающие высоким анионообменным сродством), чем ацидокомплексы с конкурирующими анионами [45; 48]. В литературе [78; 185–188] отсутствует информация о перхлоратных комплексах цинка и кобальта.

На рис. 4.10–4.14 представлены аналогичные зависимости для $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ на основе триметильной ЧАС на различных фоновых концентрациях KNCS .

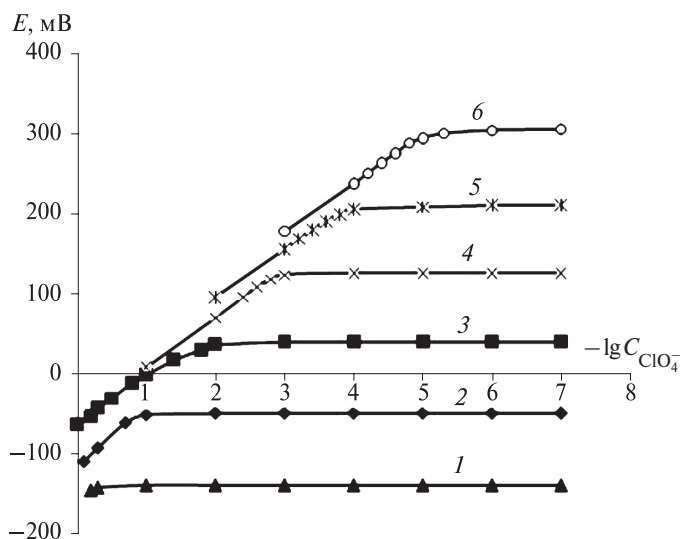


Рис. 4.10. Влияние перхлорат-ионов на потенциал $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ на фоне различных концентраций KNCS , моль/л:

1– 0,5; 2– $1 \cdot 10^{-1}$; 3– $1 \cdot 10^{-2}$; 4– $1 \cdot 10^{-3}$; 5– $1 \cdot 10^{-4}$; 6– $1 \cdot 10^{-5}$ [57]

Создание фоновой концентрации CoCl_2 приводит к существенному возрастанию селективности $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ к роданид-ионам в присутствии мешающих перхлорат-ионов, и объясняется этот эффект также, как и для $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ. Однако коэффициенты $K_{\text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}}$ для $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ имеют более высокие значения, чем для $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ (табл. 4.5).

Таблица. 4.5

Коэффициенты селективности $K_{\text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}}$

Zn(NCS) $_4^{2-}$ -СЭ		Co(NCS) $_4^{2-}$ -СЭ	
C(ZnCl $_2$) в фоне, моль/л	$K_{\text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}}$	C(ZnCl $_2$) в фоне, моль/л	$K_{\text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}}$
—	$1,6 \cdot 10^{-1}$	—	$7,6 \cdot 10^{-1}$
0,01	$4,9 \cdot 10^{-3}$	0,01	$2,9 \cdot 10^{-2}$
0,1	$4,2 \cdot 10^{-4}$	0,1	$1,5 \cdot 10^{-3}$
1,0	$1,7 \cdot 10^{-5}$	1,0	$2,6 \cdot 10^{-4}$
5,0	$4,3 \cdot 10^{-6}$	3,5	$8,8 \cdot 10^{-5}$
Роданидный электрод $K_{\text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}} = 3,3$			

Из табл. 4.5 видно, что для практических целей достаточно поддержания фоновой концентрации ZnCl $_2$ или CoCl $_2$, равной 0,1–1,0 моль/л. Полученный результат согласуется с данными [4], где сообщается, что при 0,1 моль/л фоновой концентрации ZnCl $_2$ возможно селективное определение роданидов на фоне не только гидрофобных перхлорат-ионов, но и в присутствии высокогидрофобных пикрат-ионов, Au(CN) $_2^-$, Ag(CN) $_2^-$. Наклон роданидной функции в присутствии в растворе ионов Co $^{2+}$ или Zn $^{2+}$ составляет 118 мВ/–lgC $_{\text{SCN}^-}$, т. е. совпадает с теоретическим, рассчитанным по уравнению (4.26).

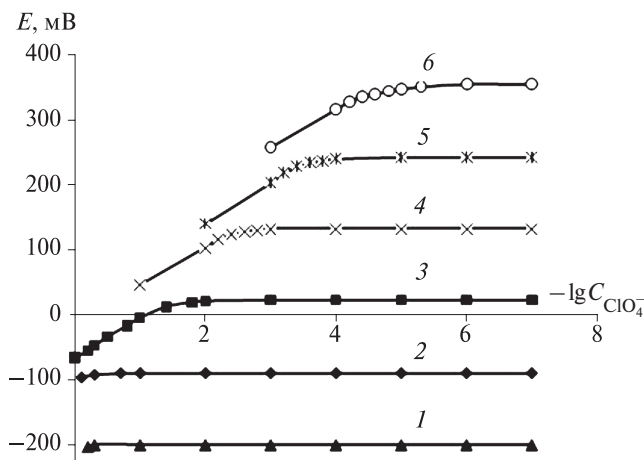


Рис. 4.11. Влияние перхлорат-ионов на потенциал Co(NCS) $_4^{2-}$ -СЭ на фоне 0,01 моль/л CoCl $_2$ и на фоне KNCS, моль/л: 1 – 0,5; 2 – $1 \cdot 10^{-1}$; 3 – $1 \cdot 10^{-2}$; 4 – $1 \cdot 10^{-3}$; 5 – $1 \cdot 10^{-4}$; 6 – $1 \cdot 10^{-5}$ [57]

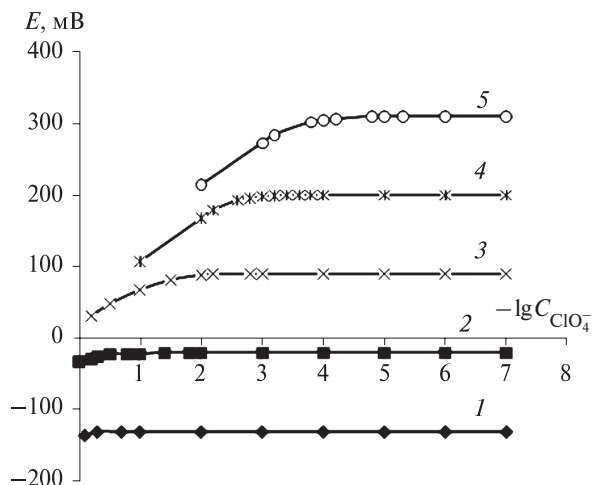


Рис. 4.12. Влияние перхлорат-ионов на потенциал $\text{Co}(\text{NCS})_4]^-$ -СЭ на фоне 0,1 моль/л CoCl_2 и на фоне KNCS , моль/л: 1 – $1 \cdot 10^{-1}$; 2 – $1 \cdot 10^{-2}$; 3 – $1 \cdot 10^{-3}$; 4 – $1 \cdot 10^{-4}$; 5 – $1 \cdot 10^{-5}$ [57]

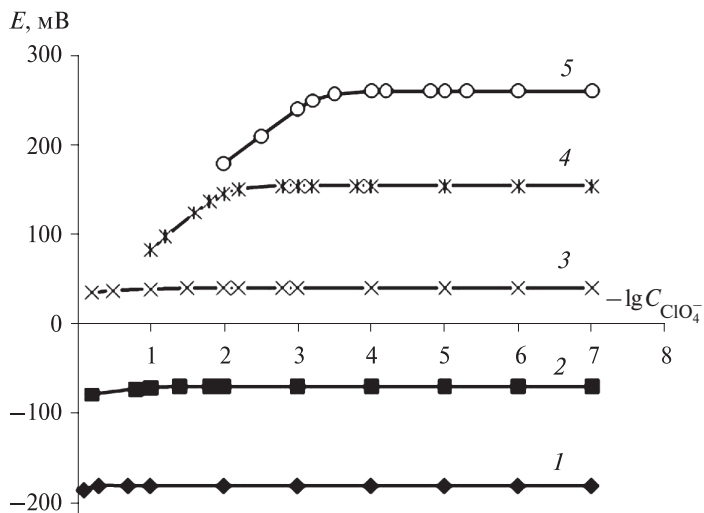


Рис. 4.13. Влияние перхлорат-ионов на потенциал $\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -СЭ на фоне 1,0 моль/л CoCl_2 и на фоне KNCS , моль/л: 1 – $1 \cdot 10^{-1}$; 2 – $1 \cdot 10^{-2}$; 3 – $1 \cdot 10^{-3}$; 4 – $1 \cdot 10^{-4}$; 5 – $1 \cdot 10^{-5}$ [57]

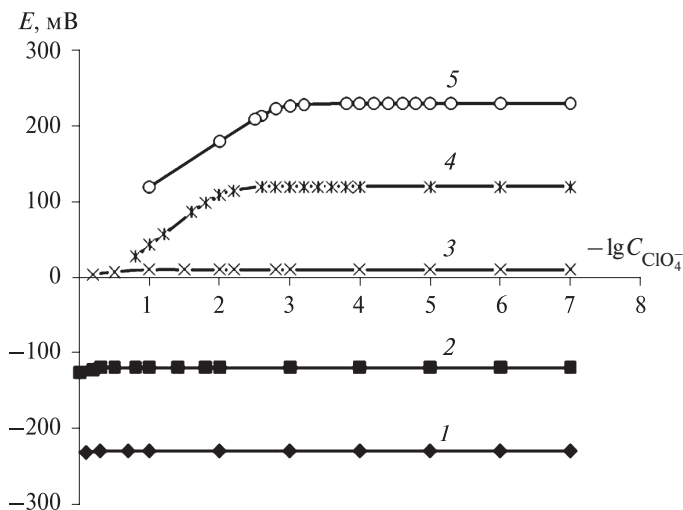


Рис. 4.14. Влияние перхлорат-ионов на потенциал $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ -СЭ на фоне различных концентраций KNCS (моль/л) и на фоне 3,5 моль/л CoCl_2 :
 1 – $1 \cdot 10^{-1}$; 2 – $1 \cdot 10^{-2}$; 3 – $1 \cdot 10^{-3}$; 4 – $1 \cdot 10^{-4}$; 5 – $1 \cdot 10^{-5}$ [57]

Помимо перхлорат-ионов к достаточно гидрофобным и, главное, широко распространенным в модельных и реальных объектах ионам относятся нитрат-ионы. На рис. 4.15, 4.16 представлены зависимости, отражающие влияние NO_3^- на потенциал $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ и $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ (на основе ТМ).

Аналогичные эксперименты по изучению селективности $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ и $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ к роданид-ионам в присутствии перхлорат-ионов были проведены и для ИСЭ на основе ТНОДА. В отсутствие в растворе ZnCl_2 и CoCl_2 коэффициенты $K_{\text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}}$ для электродов на основе ТМ ниже, чем для электродов на основе ТНОДА, что обусловлено большим сродством гидрофобных ClO_4^- -ионов к стерически затрудненным ЧАС [119]. Обратное наблюдается для NO_3^- -ионов, которые также способны вытеснять $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ из мембраны в приэлектродный слой, причем сильнее это происходит для стерически доступных ЧАС (ТМ), к которым $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ имеет меньшее анионообменное сродство [46; 56].

В табл. 4.6 приведены значения $K_{\text{SCN}^-, \text{NO}_3^-}^{\text{Pot}}$ и $K_{\text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}}$ для всех электродов, а также, для сравнения, $K_{\text{SCN}^-, \text{NO}_3^-}^{\text{Pot}}$ и $K_{\text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}}$ для роданидных электродов. Из представленных результатов видно, что введение в раствор ZnCl_2 и CoCl_2 приводит к очень сильному увеличению селективности к SCN^- независимо от состава мембран электродов.

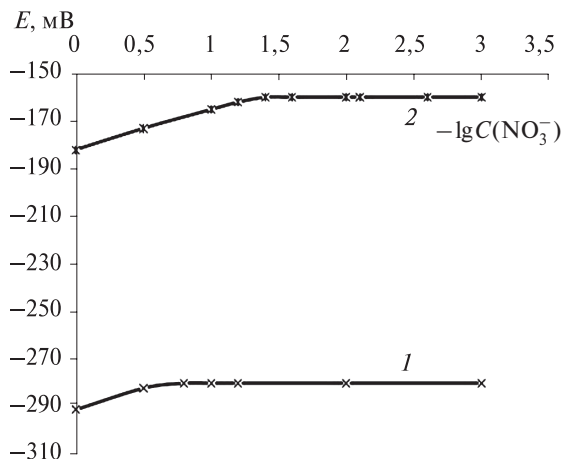


Рис. 4.15. Влияние нитрат-ионов на потенциал $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ (на основе ТМ) на фоне концентраций KNCS (1 – $1 \cdot 10^{-4}$; 2 – $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и на фоне 5,0 моль/л ZnCl_2 [50]

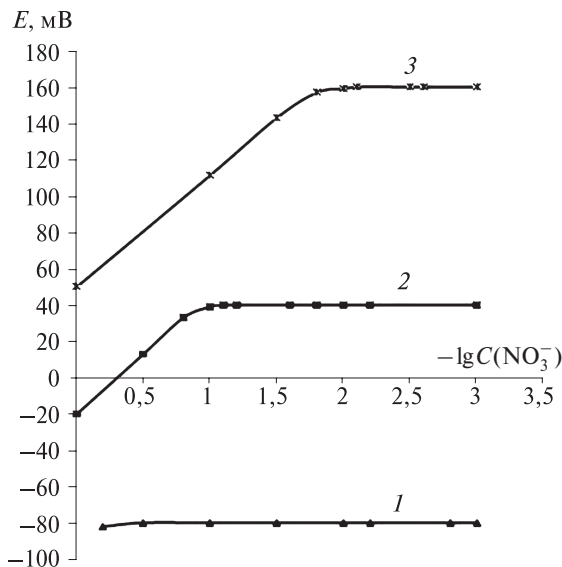


Рис. 4.16. Влияние нитрат-ионов на потенциал $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ (на основе ТМ) на фоне концентраций KNCS (1 – $1 \cdot 10^{-3}$; 2 – $1 \cdot 10^{-4}$; 3 – $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и на фоне 3,5 моль/л CoCl_2 [50]

Таблица 4.6

Коэффициенты селективности $K^{Pot}_{SCN^-, NO_3^-}$ и $K^{Pot}_{SCN^-, ClO_4^-}$ [50]

Zn(NCS) ₄ ²⁻ -СЭ		Co(NCS) ₄ ²⁻ -СЭ	
на основе ТНОДА			
C(ZnCl ₂) в фоне, моль/л	K ^{Pot} _{SCN⁻, NO₃⁻}	C(ZnCl ₂) в фоне, моль/л	K ^{Pot} _{SCN⁻, NO₃⁻}
—	4,0 · 10 ⁻⁴	—	9,0 · 10 ⁻⁴
0,01	9,2 · 10 ⁻⁷	0,01	9,5 · 10 ⁻⁶
0,1	1,0 · 10 ⁻⁷	0,1	7,9 · 10 ⁻⁷
1,0	менее 10 ⁻⁸	1,0	8,0 · 10 ⁻⁸
—	—	3,5	менее 10 ⁻⁸
на основе ТНОДА			
C(ZnCl ₂) в фоне, моль/л	K ^{Pot} _{SCN⁻, ClO₄⁻}	C(ZnCl ₂) в фоне, моль/л	K ^{Pot} _{SCN⁻, ClO₄⁻}
—	4,2 · 10 ⁻¹	—	8,8 · 10 ⁻¹
0,01	8,8 · 10 ⁻⁴	0,01	8,9 · 10 ⁻³
0,1	9,0 · 10 ⁻⁵	0,1	6,8 · 10 ⁻⁴
1,0	6,5 · 10 ⁻⁶	1,0	7,2 · 10 ⁻⁵
5,0	8,1 · 10 ⁻⁷	3,5	8,2 · 10 ⁻⁶
на основе ТМ			
C(ZnCl ₂) в фоне, моль/л	K ^{Pot} _{SCN⁻, NO₃⁻}	C(ZnCl ₂) в фоне, моль/л	K ^{Pot} _{SCN⁻, NO₃⁻}
—	1,5 · 10 ⁻³	—	9,4 · 10 ⁻³
0,01	6,7 · 10 ⁻⁵	0,01	5,0 · 10 ⁻⁴
0,1	2,0 · 10 ⁻⁶	0,1	5,0 · 10 ⁻⁵
1,0	1,0 · 10 ⁻⁷	1,0	4,4 · 10 ⁻⁶
5,0	3,5 · 10 ⁻⁸	3,5	4,9 · 10 ⁻⁷
на основе ТМ			
C(ZnCl ₂) в фоне, моль/л	K ^{Pot} _{SCN⁻, ClO₄⁻}	C(ZnCl ₂) в фоне, моль/л	K ^{Pot} _{SCN⁻, ClO₄⁻}
—	1,6 · 10 ⁻¹	—	7,6 · 10 ⁻¹
0,01	4,9 · 10 ⁻³	0,01	2,9 · 10 ⁻²
0,1	4,2 · 10 ⁻⁴	0,1	1,5 · 10 ⁻³
1,0	1,7 · 10 ⁻⁵	1,0	2,6 · 10 ⁻⁴
5,0	4,3 · 10 ⁻⁶	3,5	8,8 · 10 ⁻⁵
Роданидный электрод на основе ТНОДА K ^{Pot} _{SCN⁻, ClO₄⁻} = 7,2			
Роданидный электрод на основе ТМ K ^{Pot} _{SSCN⁻, ClO₄⁻} = 3,3			
Роданидный электрод на основе ТМ K ^{Pot} _{SCN⁻, NO₃⁻} = 0,02			

В частности, для электродов на основе ТНОДА коэффициенты $K^{Pot}_{SCN^-, NO_3^-}$ и $K^{Pot}_{SCN^-, ClO_4^-}$ на фоне $ZnCl_2$ и $CoCl_2$ имеют меньшие значения по сравнению с электродами на основе ТМ, т. е. наличие фоновой концентрации меняет картину селективности.

Введение в раствор $ZnCl_2$ и $CoCl_2$ приводит к обратному эффекту: при замене триметильной ЧАС на ЧАС со стерически затрудненным обменным центром (ТНОДА) уменьшаются значения $K^{Pot}_{SCN^-, NO_3^-}$ и $K^{Pot}_{SCN^-, ClO_4^-}$, т. е. селективность возрастает, что обусловлено высоким сродством гидрофобных и больших по размеру ионов $Zn(NCS)_4^{2-}$ и $Co(NCS)_4^{2-}$ (амбидентных) к стерически затрудненным ЧАС [46; 47; 56; 57].

Роданидные электроды (ионообменник $CHAC^+SCN^-$) селективностью к SCN^- в присутствии ионов ClO_4^- и NO_3^- не обладают.

Глава 5 ПРИМЕНЕНИЕ АНИОНООБМЕННОЙ ЭКСТРАКЦИИ КОБАЛЬТА И ЦИНКА ДЛЯ ИХ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТАХ

5.1. ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ КОБАЛЬТА И ЦИНКА

5.1.1. Экстракционно-фотометрические методы определения кобальта

Поскольку кобальт широко используется в промышленности, является токсичным веществом и относится к подозреваемым канцерогенам, до настоящего времени актуальна разработка экспрессных высокочувствительных и экономичных методов определения этого металла.

В монографии [168] приведен обзор литературы по способам определения кобальта, разработанным до 1965 г. В частности, отмечается, что кобальт может быть определен количественно весовым, объемным, электролитическим, колориметрическим и потенциометрическим методами. Сделан также обзор роданидных методов определения кобальта, поскольку этот метод наиболее широко применяется в исследовательских и заводских лабораториях.

Было найдено, что синий роданидный комплекс, не устойчивый в водных растворах, значительно медленнее разлагается в органических растворителях (эфир, метиловый и этиловый спирты) и весьма устойчив в амиловом спирте. Этим методом можно определить с высокой точностью, до десятых долей процента, концентрацию кобальта от $6 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Для усиления окраски роданидных комплексов кобальта в водном растворе обычно вводится ацетон. В ацетоново-водных растворах при низкой концентрации KNCS доминирует комплексный ион $\text{Co}(\text{NCS})_3^-$, а при более высокой — ионы $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$, хотя не исключена возможность образования гексароданида кобальта $\text{Co}(\text{NCS})_6^{4-}$. В изопропиловом и бутиловом спирте, по-видимому, присутствуют ди- и трироданиды кобальта. Интенсивность окраски в водно-ацетоновых растворах достигает практически постоянной максимальной величины при 50 %-й (по объему) концентрации ацетона и зависит также от концентрации роданида.

Для извлечения роданидных комплексов кобальта предложено применять бутиловый спирт, смесь бутилового спирта с этилацетатом в соотношении 1 : 5, амиловый спирт, смесь амилового спирта с диэтиловым эфиром в соотношении 3 : 1, смесь изоамилового спирта и эфира, изоамиловый спирт, циклогексанон, смесь изопентанола и эфира, диэтиловый эфир, метилизобутилкетон и др. [168].

При определении кобальта в ацетоно-водных растворах или после экстракции органическими растворителями водный раствор должен иметь нейтральную или слабокислую реакцию среды ($\text{pH} = 3-4$). Максимум поглощения роданидных комплексов лежит при 625 нм. Было предложено измерение оптической плотности экстрактов роданида кобальта в изоамиловом спирте в УФ-области спектра при $\lambda = 312$ нм [168].

Определению кобальта роданидным методом в ацетоно-водных растворах мешают Fe (III), Cr (III), Cu (II), V (IV), Bi (III), Ni (II), а также металлы, образующие малорастворимые роданиды или комплексные роданиды, на образование которых расходуется реагент. Окраску роданидных комплексов железа и меди можно устранить прибавлением раствора SnCl_2 , если только железа и меди не слишком много. При использовании SnCl_2 необходимо иметь в виду присутствие молибдена, а также ванадия, которые образуют соединение красного цвета. Для маскировки железа применяют пирофосфат натрия, медь также связывается в пирофосфатный комплекс, однако ее влияние можно устранить прибавлением раствора сульфита натрия. Никель мешает только зеленой окраской своих растворов (при небольшой концентрации).

В настоящее время роданидный способ определения кобальта продолжает совершенствоваться.

Для экстракционно-фотометрического определения кобальта применяются также различные органические катионы больших размеров, способные образовывать с роданидами кобальта комплексные соли, которые экстрагируются хлороформом, о-дихлорбензолом и другими растворителями, давая окрашенные в синий цвет экстрагенты. Состав соединений можно выразить формулой $\text{A}_2\text{Co}(\text{NCS})_4$, где А — органический катион. В качестве органических катионов для образования таких экстрагирующихся солей были взяты тетрафениларсоний $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$, трифенилметиларсоний $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}^+$, тетрафенилфосфоний $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$, антипирин $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$, диантипирилметан $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_2)_2\text{CH}_2$ и его производные — метил-, фенил-, пропил-, п-толил-, о-оксифенил-, п-оксифенил- и диметил-п-аминофенил-диантипирилметан, а также три-н-бутиламин [189].

В работе [190] приведен обзор литературы по методам определения кобальта с использованием органических реагентов. Рассмотрены 47 органических реактивов для фотометрического определения кобальта, которые образуют с роданидами кобальта и замещенными арсониевыми солями тройные комплексы. В работе также рассмотрены реактивы, введенные в рациональный ассортимент органических реактивов на кобальт (для различных методов определения).

Ниже приводятся некоторые экстракционно-фотометрические методики определения кобальта.

Разработана методика фотометрического определения кобальта в жаропрочных бронзах с α -нитрозо- β -нафтолом в среде аммиачного буферного раствора (pH = 9–10). Максимум оптической плотности лежит при 536 нм, градуировочный график линеен до 250 мкг кобальта в 100 мл раствора [191].

Предложена высокочувствительная и высокоселективная методика фотоакустического определения ультраследовых количеств кобальта в водных растворах, включающая предварительное экстракционное выделение и концентрирование кобальта 10 мл м-ксилола в виде комплекса с 2-нитрозо-1-нафтолом при pH = 4–5. Экстракт отделяют, промывают, высушивают над безводным сульфатом натрия, фильтруют и анализируют методом фотоакустической спектроскопии при использовании пучка возбуждающего излучения — лазера с $\lambda = 488$ нм. Предел обнаружения составляет $0,64 \cdot 10^{-11}$ г, не мешают определению 10^5 -кратные избытки железа (III), никеля (II), хрома (III), меди (II) [192].

Описан экстракционно-спектрофотометрический метод определения кобальта с 4-2-тиазолилазо-резорцином и зефирамином [193]. Максимум оптической плотности растворов трехкомпонентного комплекса в хлороформе лежит при $\lambda = 550$ нм, молярный коэффициент поглощения равен $3,42 \cdot 10^4$, оптическая плотность постоянна в интервале pH от 6,7 до 10,0. Линейность градуировочного графика соблюдается до 2 мкг/мл кобальта. Не мешают 100-кратные избытки Mn (II), Ti (IV), Pb (II), Sb (V), Cr (VI), Mo (VI), W (VI), As (V), Se (IV) и щелочноземельные элементы, 50-кратные количества Fe (II), Hg (II), Ru (III), CN^- , SCN^- и 10-кратные Be, Bi(III), Pt(IV). Мешающее влияние Cd, Al, Fe (III), Ni (II), Cu (II), Cr(III) устраняют, промывая экстракты раствором натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Предложена методика определения кобальта в сталях [194]. Кобальт с 4-(2-тиазолилазо)-1,3-фенилендиамином при pH, примерно равном 1, образует окрашенный раствор и осадок, растворимый в кислой среде с максимумом оптической плотности при 580 нм; с 3-(2-тиазолилазо)-2,6-диаминопиридином кобальт образует при pH > 9 в аммиачном буферном

растворе комплекс с максимальной оптической плотностью при 420 нм, а в кислой среде — при 595 нм. Линейность градуировочного графика для комплексов кобальта с 4-(2-тиазолилазо)-1,3-фенилендиамином выполняется для концентраций кобальта $0,024\text{--}0,47\text{ млн}^{-1}$, $\epsilon_{\text{max}} = 9,5 \cdot 10^4$.

Описана методика экстракционно-спектрофотометрического определения кобальта в виде комплекса с 2-(1',3',4'-тиадиазолил-2'-азо)-4-метилфенолом, заключающаяся в следующем: к пробе раствора, содержащего 0,15–1,62 мкг кобальта, прибавляют 1 мл 1 моль/л раствора NaClO_4 , 5 мл аммиачного буферного раствора ($\text{pH} = 9$) и разбавляют водой до объема 10 мл. К раствору приливают 10 мл $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора реагента в бензоле, встряхивают 10 мин и центрифугируют 10 мин. Оптическую плотность органической фазы измеряют при 570 нм. Методика пригодна для определения кобальта в низколегированных сталях.

2-Пиридил-3'-сульфенилметанон-2-(5'-нитро)-пиридилгидразон образует с кобальтом при pH , равном 2, *бис*-комплекс с максимумом оптической плотности при 496 нм и $\epsilon = 5,69 \cdot 10^4$. Градуировочный график линеен в интервале концентраций кобальта 0,05–1,0 мкг/мл, однако определению кобальта мешают Cr (III) , Cr (VI) , Ag , Cu (II) , Pd (IV) , Fe (II, III) , Ni (II) [196].

Описана методика фотометрического определения кобальта (0,02–1,0 мкг/мл) в водно-спиртовых средах (50 % об. спирта), основанная на реакции кобальта с антиизомером 2-пиридилгидразона-2-фуральдегида при pH , равном 9,7 [197]. Максимум оптической плотности находится при 418 нм, оптическая плотность не меняется в течение 4 ч, $\epsilon_{\text{max}} = 4,70 \cdot 10^4$. Градуировочный график сохраняет линейность в интервале концентраций кобальта 0–1,0 мкг/мл. Предел обнаружения кобальта равен 0,007 мкг/мл.

Описан ряд методик определения кобальта с применением тиосемикарбазонов [198–200].

Моногидрохлорид циклогекса-1,3-дион-*бис*-тиосемикарбазона при $\text{pH} = 6,0\text{--}8,5$ образует с кобальтом *трис*-комплекс с максимальной оптической плотностью при 390 и 580 нм и коэффициентом поглощения $1,25 \cdot 10^4$ (при 580 нм). Градуировочный график линеен в интервале концентраций кобальта 0,35–4,40 мкг/мл. Определению 2,3 мкг/мл кобальта не мешают 125-кратные количества ионов F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, PO_4^{3-} , оксалат-, цитрат-ионов, тиомочевина, а также Mg , Al , Mn (II) , W (VI) , Mo (VI) , Cr (III) , Zn , но мешает натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты [198].

Дитиосемикарбазон 2-оксиминодимедона образует с кобальтом интенсивно окрашенный *трис*-комплекс, оптимальная оптическая плотность которого находится при 400 нм ($\epsilon_{\text{max}} = 1,0 \cdot 10^4$). Комплекс количественно экстрагируется изоамиловым спиртом. Возможно определение до 70 мкг

кобальта. Определению не мешают 100-кратные избытки щелочноземельных металлов, гидроксикарбоновых кислот, 25-кратные избытки кадмия, хрома (III), бериллия, олова (II), алюминия и др., равные количества селена (IV), теллура (IV), палладия (II), меди, серебра (I), золота (I, III), платины (II). Определению мешает никель (II), железо (II, III), ртуть (II) [199].

Описана методика спектрофотометрического определения кобальта в виде комплекса 2-гидроксиацетофенонтиосемикарбазоном состава 1 : 2. К пробе раствора, содержащей 5,8–147 мкг Co^{2+} , прибавляют 20-кратный избыток $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора реагента в диметилформамиде и устанавливают pH = 5,5, прибавляя 0,2 моль/л ацетатный буферный раствор (pH = 5,5). Раствор разбавляют водой до объема 25,0 мл, сохраняя концентрацию диметилформамида в растворе на уровне 14 %. Оптическую плотность измеряют при 360 нм. Градуировочный график сохраняет линейность в интервале концентраций кобальта 0,4–6,6 мкг/мл, $\epsilon_{\text{max}} = 1,0 \cdot 10^4$ [200].

Описана методика одновременного определения кобальта и меди в виде комплекса с натриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты при pH = 6–8 с использованием значений первой производной оптической плотности. Показано, что значение первой производной оптической плотности при 400–600 нм (максимальное значение при 450 нм) соответствует оптической плотности комплекса меди (II), а при 600–800 нм (максимум при 650 нм) — оптической плотности комплекса кобальта. Градуировочный график линеен в интервале концентраций 0,06–2,37 мкг/мл (для меди (II)) и 0,06–2,25 мкг/мл (для кобальта). Комплексы меди и кобальта устойчивы в течение двух дней при температуре менее 100 °С. Для устранения мешающего влияния большинства катионов предложено использовать ионный обмен на анионитах в среде HCl [201].

5.1.2. Экстракционно-фотометрические методы определения цинка

Определение цинка до настоящего времени является довольно сложной и трудоемкой задачей. Так, для определения цинка в присутствии мешающих ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} и др. полярографическим, комплексометрическим и потенциометрическим методами необходимо отделять мешающие ионы, что увеличивает время выполнения и погрешность анализа. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) позволяет селективно определить цинк в растворах и обладает достаточно высокой чувствительностью, однако его применение связано с использованием сложной и дорогостоящей аппаратуры. Перспективным для определения цинка представляется фотометрический метод.

Фотометрические методы широко применяются для определения микроколичеств цинка. Преимущества этих методов — простота и быстрота выполнения операций.

Цинк относится к элементам, не обладающим хромоформными свойствами, и поэтому большинство его соединений бесцветны. Этим объясняется малочисленность фотометрических методов определения цинка в виде неорганических соединений. Наиболее распространены методы, базирующиеся на использовании реакции ионов цинка с органическими реагентами. Обычно для реакции применяются окрашенные соединения, вступающие в реакции солеобразования и комплексообразования как с катионами, так и с анионными формами его существования в растворах.

Наиболее широко применимым остается длительный и трудоемкий экстракционно-фотометрический метод определения цинка с применением дитизона [202]. Ионы цинка в нейтральном растворе образуют с дитизоном однозамещенный дитизонат цинка, растворимый в органических растворителях с образованием пурпурно-красного окрашенного экстракта. В качестве органического растворителя чаще всего используется четыреххлористый углерод, реже — хлороформ. Спектр поглощения раствора дитизоната цинка в CCl_4 характеризуется хорошо выраженным максимумом при 538 нм, реакция цинка с дитизоном высокочувствительна ($\epsilon = 9,2 \cdot 10^4$), но весьма не избирательна. Поэтому определение цинка дитизоном проводят с использованием маскирования или отделения его экстракцией или ионным обменом.

В работе [203] предложена методика автоматического последовательного определения цинка и меди, основанная на их реакции с цинконом. Анализируемый раствор, содержащий комплексы цинка и меди с цинконом, проходит через детектор, и оптическая плотность, измеренная при 610 нм, соответствует содержанию суммы элементов. Затем раствор рециркулируют и вводят натриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, разрушая комплекс цинкона с цинком. Проводят повторное определение при 620 нм. Оптическая плотность соответствует содержанию меди. Градуировочный график линейен до 1,5 мкг/мл по цинку и меди. Предел обнаружения цинка — 11 нг/мл, для меди — 8 нг/мл.

Как видно, метод определения цинка с помощью цинкона чувствителен, но малоселективен. В качестве реагентов на цинк предложены многочисленные гетероазосоединения. Все реагенты этого класса малоселективны по отношению ко многим металлам, поэтому их применение связано, как правило, с предварительным отделением цинка.

Описана методика экстракционно-спектрофотометрического определения микроколичеств цинка [204], основанная на образовании тройного оранжевого комплекса цинка с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и

дифинилгуанидином в присутствии бромиды цетилтриметиламмония и экстракции этого комплекса хлороформом при $\text{pH} = 10$. Максимум оптической плотности экстракта соответствует длине волны 555 нм, $\epsilon_{\text{max}} = 6 \cdot 10^4$. Закон Бера соблюдается в интервале концентраций цинка 0,1–1,2 мкг/мл. Определению 0,5 мкг/мл Zn^{2+} не мешают равные количества бария, допустимо до 1 мг винной кислоты, ионов NO_3^- , ClO_4^- .

Описанные способы фотометрического определения цинка и кобальта, а также ряд других методик [205–213] предполагают использование достаточно редких и дорогостоящих реактивов, а также в качестве органической фазы легколетучих, горючих и токсичных растворителей, что ограничивает применение этих методик на практике.

Актуальность разработки простых, экспрессных и чувствительных методик определения цинка и кобальта обусловлена широким использованием этих металлов в промышленности, с одной стороны, и их высокой токсичностью (особенно для кобальта) — с другой. Несмотря на развитие атомно-спектральных методов определения цинка и кобальта, не утратил своего значения и экстракционно-фотометрический метод, который не требует дорогостоящего оборудования, прост в исполнении и доступен для небольших пищевых, производственных и агрохимических лабораторий.

Высокая избирательность экстракции роданидных комплексов кобальта и цинка растворами ЧАС в алифатических углеводородах была использована для разработки новых экстракционно-фотометрических методик определения этих металлов в различных объектах.

5.2. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА

5.2.1. Определение содержания цинка в модельных растворах

Разработанная на основе полученных данных методика заключается в экстракции цинка из 0,1 моль/л раствора роданида аммония декановым раствором ДДАЭ-β-ТДА и дополнительной обработке органической фазы водным раствором, содержащим роданид-ионы и пикрат-ионы в концентрациях $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно. Органический слой отбирают и фотометрируют относительно раствора сравнения, приготовленного аналогичным образом, но в отсутствие цинка. При этом на первой стадии экстрагирования в случае необходимости осуществляется концентрирование (вплоть до 200-кратного) путем подбора соответствующего соотношения объемов фаз. Определению не мешает 10 000-кратный избыток железа, никеля, марганца, свинца, хрома, кадмия, а также магния, кальция, бария, калия, натрия, лития, 100-кратный избыток кобальта.

В случае высокого содержания в анализируемом растворе меди (свыше 0,5 г/л) в органическую фазу частично извлекается окрашенный трудно реэкстрагируемый роданидный комплекс меди, что искажает результат анализа. Мешающее влияние устраняется добавлением в водный раствор двукратного по отношению к содержанию меди количества тиосульфата натрия.

Результаты определения цинка в модельных растворах на фоне многократных избытков часто сопутствующих ему элементов приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Результаты определения содержания цинка в модельных растворах на фоне многократных избытков сопутствующих ему элементов

Металл	Введено Zn, мкг/мл	Количество Me	Найдено Zn, мкг/мл	Δm , %
		Количество Zn		
Железо	65	100	64,8	−0,8
		1000	64,7	−1,1
		10 000	64,5	−1,5
Никель	65	100	64,7	−1,1
		1000	64,7	−1,1
		10 000	64,6	−1,7
Марганец	65	100	64,7	−1,1
		1000	64,5	−1,5
		10 000	64,4	−2,0
Свинец	65	100	65,0	+0,5
		1000	64,8	−0,8
		10 000	64,3	−2,1
Хром	65	100	65,2	+1,0
		1000	65,3	+1,7
		10 000	65,5	+2,2
Кадмий	65	100	65,0	+0,5
		1000	64,9	−1,1
		10 000	64,7	−2,3
Медь	65	100	65,3	+1,8
		1000	65,7	+2,4
		10 000	65,8	+2,5
Кобальт	65	10	64,8	−1,6
		100	64,5	−2,1

Предел обнаружения цинка – 0,2 мкг/мл (0,001 мкг/мл с учетом 200-кратного концентрирования). Пределы определяемых концентраций цинка составляют 0,2–20 *ppm* (без концентрирования) и 1–100 *ppb* (с предварительным 200-кратным концентрированием). Продолжительность определения 10–15 мин (без учета пробоподготовки).

5.2.2. Определение содержания цинка в почве

В мерную колбу емкостью 100,0 мл вносят 10 мл 1 моль/л раствора роданида аммония, 10 мл 1 моль/л раствора плавиковой кислоты, аликвоту солянокислой вытяжки из почвы, доводят pH раствора до 3 раствором NaOH по универсальной лакмусовой бумажке, доводят раствор до метки и переносят в делительную воронку емкостью 200 мл. В воронку вносят 10,0 мл $1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л деканового раствора ДДАЭ-β-ТДА. Воронку встряхивают в течение 3 мин. После расслоения фаз органический слой отделяют от водного и обрабатывают 10 мл смеси, имеющей концентрацию по роданид-иону $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, по пикрату натрия $3 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л pH = 7 (гидроксиламинный буфер). Воронку встряхивают в течение 3 мин и после расслоения фаз органическую фазу фотометрируют относительно раствора, приготовленного аналогичным образом, но без цинка. Результаты анализа почв и их сравнение с результатами, полученными методом атомно-абсорбционной спектроскопии, приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Результаты определения содержания цинка в почвах ($p = 0,95$, $n = 5$)

№ пробы	Найдено цинка, мг/г		
	Экстракционно-фотометрический метод		ААС
	pH = 3	pH = 6	
1	$7,9 \pm 1,0$	$8,9 \pm 1,0$	$7,5 \pm 1,5$
2	$25 \pm 2,0$	$32 \pm 2,0$	$23 \pm 2,0$
3	$23 \pm 1,0$	—	$20 \pm 2,0$
4	$11 \pm 1,0$	$9,0 \pm 1,0$	$9,1 \pm 1,5$

5.2.3. Определение содержания цинка в воде

В мерную колбу емкостью 100,0 мл вносят 10 мл смеси, имеющей концентрацию по роданид-иону 1 моль/л, по гидроксиламину солянокислому 1 моль/л и по гидроксиламину 0,1 моль/л, доводят раствор до метки анализируемой водой. Полученный раствор переносят в делительную воронку емкостью 200 мл и дальнейший анализ проводят, как и в предыду-

шем примере. Результаты анализа воды приведены в табл. 5.3. Уравнение калибровочной прямой имеет вид $D = -0,08x + 0,75$, где D – оптическая плотность, x – концентрация цинка, моль/л.

Таблица 5.3

Результаты определения содержания цинка в воде ($p = 0,95, n = 6$)

Объект	Найдено цинка, мг/л	S_r
Вода водопроводная, холодная	$(3,26 \pm 0,22) \cdot 10^{-2}$	0,07
Вода водопроводная, горячая	$(1,88 \pm 0,08) \cdot 10^{-1}$	0,04
Вода из р. Свислочь	$(6,70 \pm 0,54) \cdot 10^{-2}$	0,08

5.3. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

5.3.1. Определение содержания кобальта в модельных растворах

Разработанный на основе полученных данных способ определения кобальта заключается в экстракции кобальта декановым раствором роданида ДДАЭ-β-ТДА из водной фазы при pH = 7,0 и содержащей роданид-ионы в концентрации 0,1 моль/л. В органическую фазу извлекается ионный ассоциат состава $(R'R_3N^+)_2Co(NCS)_4$, имеющий максимум поглощения при $\lambda = 630$ ($\epsilon = 4 \cdot 10^3$) и 325 нм ($\epsilon = 1,1 \cdot 10^4$). Спектр поглощения ионного ассоциата в декане приведен на рис. 5.1.

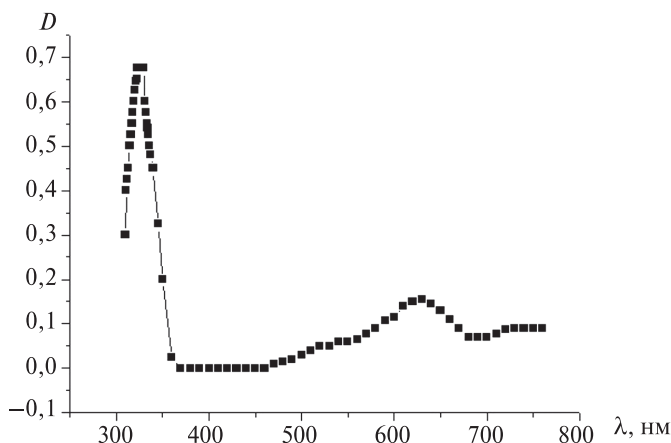


Рис. 5.1. Спектр поглощения ассоциата состава $(R'R_3N^+)_2Co(NCS)_4$ в декане ($C(Co^{2+}) = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C(ЧАС) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Использование в качестве растворителя ЧАС декана, не поглощающего при $\lambda = 325$ нм, дает возможность вести определение в УФ-области, что повышает чувствительность определения. Органический слой отбрасывается и фотометрируется относительно раствора сравнения, представляющего собой раствор роданида ДДАЭ- β -ТДА в декане. При этом в случае необходимости осуществляется 10-кратное концентрирование путем подбора соответствующего соотношения объемов фаз.

Результаты определения кобальта в модельных растворах на фоне многократных избытков часто сопутствующих ему элементов приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4

**Мешающее влияние металлов на определение кобальта
($C(\text{ДДАЭ-}\beta\text{-ТДА}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)**

Мешающий ион	Введено Со, мкг/мл	$\frac{[\text{Мешающий}]}{[\text{Кобальт}]}$	Найдено Со, мкг/мл	$\Delta m, \%$
Ni^{2+}	5,9	100	$5,84 \pm 0,18$	-1,0
		500	$5,94 \pm 0,15$	+0,8
		1000	$5,96 \pm 0,20$	+1,0
Cd^{2+}	5,9	100	$5,90 \pm 0,10$	0
		500	$5,86 \pm 0,14$	-0,7
		1000	$5,80 \pm 0,17$	-1,7
Mn^{2+}	5,9	100	$5,88 \pm 0,16$	-0,3
		500	$5,94 \pm 0,20$	+1,3
		1000	$6,00 \pm 0,22$	+1,7
Pb^{2+}	5,9	100	$5,90 \pm 0,10$	0
		500	$5,88 \pm 0,14$	-0,7
		1000	$5,79 \pm 0,21$	-1,8
Cr^{3+}	5,9	100	$5,94 \pm 0,18$	+1,3
		500	$5,98 \pm 0,32$	+1,4
		1000	$6,00 \pm 0,40$	+1,7
Fe^{3+}	5,9	100	$5,87 \pm 0,18$	-0,6
		500	$5,93 \pm 0,16$	+0,6
		1000	$5,95 \pm 0,34$	+1,0
Cu^{2+}	5,9	10	$5,94 \pm 0,24$	+0,8
		50	$5,98 \pm 0,48$	+1,6
		100	$6,10 \pm 0,58$	+3,4

Определению кобальта не мешает 1000-кратный избыток Ni, Cd, Mn (II), Pb (II), Cr (III), Fe (II), а также Mg, Ca, Ba, K, Na, Li. Мешающее влияние цинка сказывается при его количествах, сопоставимых или более высоких по сравнению с обменной емкостью фазы экстрагента, и устраняется увеличением концентрации экстрагента или разбавлением исследуемого раствора. Мешающее влияние Cu (II) устраняется путем добавления двукратного по отношению к содержанию меди количества тиосульфата натрия. Пределы определяемых концентраций кобальта при работе в синей ($\lambda = 630$ нм) и ультрафиолетовой ($\lambda = 325$ нм) областях спектра составляют 1,0–20 *ppm* и 0,4–4 *ppm* (без концентрирования) и 10–200 *ppb* и 4–40 *ppb* (с предварительным 100-кратным концентрированием). Продолжительность определения 10–15 мин (без учета пробоподготовки).

5.3.2. Определение содержания кобальта в сплавах на железной основе марки Н29К18

Навеску сплава $0,1000 \pm 0,0005$ г растворяют в 5 мл «царской водки», количественно переносят в мерную колбу на 250,0 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Аликвоту полученного раствора вносят в пробирку на 25 мл с пришлифованной пробкой, добавляют 1,0 мл 1 моль/л раствора NH_4SCN , 1,0 мл гидроксиламинного буферного раствора ($\text{pH} = 7,0$), доводят объем водной фазы до 10 мл и вносят 10,0 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л деканового раствора роданида ДДАЭ-β-ТДА. Пробирку встряхивают в течение 1 мин. После расслоения фаз органическую фазу отбирают и фотометрируют при $\lambda = 630$ или 325 нм относительно раствора сравнения. Градуировочный график линейен в пределах концентраций кобальта 0,4–4 *ppm* при $\lambda = 325$ нм и 1,0–20 *ppm* при $\lambda = 630$ нм. Уравнения калибровочных прямых имеют вид $D = 0,1x$ ($\lambda = 325$ нм) и $D = 0,016x$ ($\lambda = 630$ нм), где x – концентрация кобальта, моль/л.

Результаты анализа сплавов на железной основе марки Н2918 приведены в табл. 5.5.

Таблица 5.5

Результаты анализа сплавов на железной основе марки Н2918 ($p = 0,95, n = 6$)

Содержание кобальта, %		S_r
по паспорту	найдено	
24,2	$24,35 \pm 0,15$	0,07
20,2	$19,96 \pm 0,18$	0,08
14,4	$14,51 \pm 0,22$	0,06

Аналитические характеристики $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ и $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ, описанные в главах 3 и 4, позволяют использовать их для определения цинка, кобальта и роданид-ионов в различных объектах.

Цинк и кобальт относятся к биогенным элементам. Суточная потребность человека в цинке, по различным данным, составляет от 8 до 22 мг [214]. Основные его источники в рационе человека — бобовые, печень, рыба, мясо, молоко, хлеб. В природных водах цинк содержится в концентрациях 0,0001–5,77 мг/л [214–217].

Суточная потребность человека в кобальте, по данным [218], составляет 2,5–3 мг, в виде витамина B_{12} — 2–5 мкг [214]. Пищевой источник кобаламина — рыба, говядина, печень, рис, молоко. В природных водах кобальт содержится в концентрациях 0,0001–0,001 мг/л [214].

В работе [219] проводилось систематическое исследование содержания цинка в почвах городов Беларуси. Было определено, что аномально высокое его содержание (до 10 000 мг/кг) приходится на территорию, прилегающую к зонам влияния хранилищ цинксодержащих отходов светлогорского «Химволокно», использующего сульфат цинка в производстве вязкого волокна. При этом содержание цинка в капусте, выращенной на близлежащих к хранилищам отходов садовых участках, превышает ПДК в 2,2 раза.

Кобальт в токсичных концентрациях накапливается большинством растений полевых фитоценозов: картофелем, озимой пшеницей и рожью, овсом, ромашкой, полынью, клевером [220]. В настоящее время мониторинг тяжелых металлов широко проводится с применением дорогостоящего атомно-абсорбционного метода. В связи с этим весьма актуален мониторинг техногенных отходов, почв, но с использованием экспрессных и простых методик определения цинка и кобальта.

Снежный покров — благоприятный объект для изучения загрязнения природной среды. Обладая высокой сорбционной способностью, снег способен захватывать во время снегопада существенную часть продуктов техногенеза и откладывать их на поверхности земли. В течение зимнего периода загрязнение атмосферы как бы проецируется на снежный покров. Однако для определения тяжелых металлов в снежном покрове ис-

пользуют дорогостоящий анализ — атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой. Отбор снежных проб для анализа проводили на расстоянии 20, 30 и 40 м от автомобильной дороги на участках с ненарушенным снежным покровом. Отбор проб на таких расстояниях от проезжей части обусловлен тем, что многие приусадебные участки в городах практически вплотную примыкают к шоссе.

В то же время цинк и кобальт относятся к тяжелым металлам, способным при систематическом употреблении в количествах, превышающих установленные нормы (табл. 6.1), оказывать на организм человека канцерогенное и мутагенное действие [216].

Таблица 6.1

Предельно допустимые концентрации цинка и кобальта в различных объектах

Объект	ПДК _{Zn} ²⁺	ПДК _{Co} ²⁺
Вода хозяйственно-питьевого назначения	1,0 мг/л [216, 205]	1,0 мг/л [221]
Минеральная вода	5,0 мг/кг	—
Рыбохозяйственный водоем	0,01 мг/л [221]	0,01 мг/л [221]
Молоко	5,0 мг/кг [198; 222]	—
Мясо свежее	20,0 мг/кг [222]	—
Рыба свежая	40,0 мг/кг [222]	—
Овощи, фрукты	10,0 мг/кг [222]	—

Как говорилось выше, роданид-ионы не являются естественной составляющей природных вод. Информация о ПДК_{SCN⁻} в литературе не найдена.

В главе 6 обобщены результаты по разработке методик прямого потенциометрического определения цинка, кобальта и роданид-ионов с применением $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ и $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ на основе ТОД, пластифицированных 1-БН. В качестве референтных методов использовали ААС и атомно-эмиссионную спектрометрию (АЭС), титриметрическое определение цинка и роданид-ионов.

При разработке методик определения цинка и кобальта потенциометрическим методом с использованием цинк-, кобальтроданидных электродов растворы для построения градуировочных графиков готовили путем растворения металлического цинка (99,95 %) в соляной кислоте или из сульфата кобальта и последовательным разбавлением 0,1 моль/л или 2,0 моль/л раствором KNCS стандартных растворов, содержащих 500 мг/л цинка или кобальта на фоне 0,1 или 2,0 моль/л KNCS соответственно.

6.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦИНКА И КОБАЛЬТА В ОТХОДАХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ МЕТОДОМ ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА

Методика потенциометрического определения цинка и кобальта в золе с установки переработки отходов ОАО «Могилевхимволокно». Навески золы по $0,1000 \pm 0,0005$ г (высушенной при температуре 105°C) трижды обрабатывают концентрированной HCl (по 1 мл) при температуре $80\text{--}90^\circ\text{C}$ в кварцевых стаканах или фарфоровых чашечках, выпаривая смесь каждый раз досуха. Сухие остатки несколько раз обрабатывают 2 мл концентрированной HCl при температуре $80\text{--}90^\circ\text{C}$ (продолжительность 1 ч) на водяной бане, отфильтровывают на вакуум-фильтре и вновь выпаривают фильтраты досуха. Остатки после выпаривания переносят в мерные колбы объемом 50,0 мл, растворяя в 5 мл 0,1 и 2,0 моль/л KNCS . Стаканы или чашечки трижды ополаскивают растворами 0,1 и 2,0 моль/л KNCS по 5 мл, которые также переносят в соответствующие мерные колбы, объем растворов доводят до метки 0,1 и 2,0 моль/л растворами KNCS . Кобальт определяют на фоне 2,0 моль/л KNCS , цинк – на фоне 0,1 моль/л KNCS методом градуировочного графика в координатах $E\text{--}\lg C(\text{Me}^{2+})_{\text{общ}}$, мг/л, с использованием уравнения этого графика ($n = 5$, $p = 0,95$, табл. 6.2): $E = -27,5 \cdot \lg C(\text{Zn}^{2+})_{\text{общ}} - 47,5$ и $E = -30,9 \cdot \lg C(\text{Co}^{2+})_{\text{общ}} - 162,8$. Значение концентраций пересчитывают на содержание металлов в золе (%).

Согласно [223] нахождение неизвестной концентрации по уравнению градуировочного графика более точно, чем с помощью кривой градуировочного графика.

Таблица 6.2

Результаты определения содержания цинка и кобальта в золе [40]

Металл	$\bar{C}_{\text{ААС}} \pm \Delta, \%$	$S_{r\text{, ААС}}, \%$	$\bar{C}_{\text{пот}} \pm \Delta, \%$ $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}\text{-CЭ}$	$S_{r\text{, пот}}, \%$	$\bar{C}_{\text{пот}} \pm \Delta, \%$ $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}\text{-CЭ}$	$S_{r\text{, пот}}, \%$
Zn	$0,20 \pm 0,06$	24,2	$0,25 \pm 0,02$	6,5	—	—
Co	$0,040 \pm 0,008$	16,1	—	—	$0,032 \pm 0,004$	10,0
Mn (II)	$6,2 \pm 1,1$	14,3	—	—	—	—
Ni	$0,010 \pm 0,003$	24,2	—	—	—	—
Cu (II)	$0,006 \pm 0,001$	13,4	—	—	—	—
Cd	$0,004 \pm 0,001$	20,1	—	—	—	—
Fe (III)	$1,17 \pm 0,06$	3,8	—	—	—	—
Cr (III)	$0,018 \pm 0,003$	12,9	—	—	—	—

В наибольшем количестве в золе содержится марганец и железо. В справочной литературе [78, 185–188] отсутствуют значения констант устойчивости роданидных комплексов $Mn(II)$, поэтому их влияние может быть сведено к минимуму. Согласно [56] при концентрации $KNCS$ в фоне 0,18 моль/л определению цинка не мешает 110-кратный избыток железа (III).

Ионы меди (II) вступают в окислительно-восстановительное взаимодействие с роданид-ионами; содержание меди, кадмия, хрома и никеля в десятки и почти сотни раз меньше, чем цинка. Одновременное присутствие в растворе кадмия, никеля, меди, марганца, кобальта, хрома, железа, цинка, вероятно, приводит к тому, что относительное отклонение S_r потенциометрического определения цинка и кобальта имеет достаточно высокие значения.

Методика потенциометрического определения цинка в отходах (шламе) ОАО «Могилевский завод искусственного волокна». Навеску $0,1000 \pm 0,0005$ г отходов (предварительно высушенных при температуре $105^\circ C$) трижды обрабатывают 4 моль/л (по 1 мл) HCl при температуре $70-75^\circ C$ на водяной бане в вытяжном шкафу, каждый раз выпаривая смесь досуха. Сухой остаток несколько раз обрабатывают 2 мл 4 моль/л HCl при температуре $70-75^\circ C$ (продолжительность 2 ч) на водяной бане в вытяжном шкафу, отфильтровывают на вакуум-фильтре [224] и выпаривают фильтраты досуха в кварцевых стаканах или фарфоровых чашках. Остатки после выпаривания растворяют в 5 мл 0,1 моль/л $KNCS$ и переносят в мерные колбы объемом 50,0 мл. Стаканы трижды ополаскивают раствором 0,1 моль/л $KNCS$ по 5 мл, который также переносят в мерные колбы, объем растворов доводят до метки 0,1 моль/л $KNCS$. По результатам измерения электродных потенциалов рассчитывают концентрацию цинка в растворе по уравнению градуировочного графика: $E = -26,7 \cdot \lg C(Zn^{2+})_{общ} - 38,1$, которую пересчитывают на его содержание в шламе (%).

В качестве референтного метода использовали метод комплексонометрического титрования [225] и ААС. В табл. 6.3 представлены результаты определения цинка в шламе потенциометрическим, комплексонометрическим и ААС методами ($n = 5, p = 0,95$).

Таблица 6.3

Результаты определения содержания цинка в шламе*

$\bar{C}_{пот} \pm \Delta, \%$	$S_r_{пот}, \%$	$\bar{C}_{компл} \pm \Delta, \%$	$S_r_{компл}, \%$	$\bar{C}_{ААС} \pm \Delta, \%$	$S_r_{ААС}, \%$
$13,6 \pm 0,3$	1,8	$14,3 \pm 0,5$	2,8	$13,4 \pm 0,9$	5,2

* Содержание общего железа в шламе составляет $3,2 \pm 0,2 \%$ [225].

6.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦИНКА И КОБАЛЬТА В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА

В мерные колбы объемом 25,0 мл вносят навески $0,24 \pm 0,01$ г (0,1 моль/л KNCS для определения цинка) и $4,86 \pm 0,01$ г KNCS (2,0 моль/л KNCS для определения кобальта) и доводят объем до метки анализируемой водой. Для определения кобальта в минеральной воде ее предварительно упаривают в 10 раз, для определения в водопроводной воде – в 20 раз, подкисляя растворы до pH = 4–4,5. Талую снеговую воду отфильтровывают от механических примесей и упаривают в 20–100 раз. После тщательного перемешивания содержимое переносят в стакан емкостью 50 мл и измеряют потенциал электродов.

Концентрацию цинка определяют по уравнению градуировочного графика: $E = 27,6 \cdot (-\lg C_{(\text{Co}^{2+})_{\text{общ}}}) + 180,7$ и $E = 27,6 \cdot (-\lg C_{(\text{Zn}^{2+})_{\text{общ}}}) - 60,8$.

Результаты ААС определения тяжелых металлов в водах представлены в табл. 6.4, потенциометрических определений – в табл. 6.5.

Таблица 6.4

Содержание металлов в водных объектах [46; 47]

Металл	Водопроводная вода		Вода «Горечкая»		Вода талая снеговая	
	Найдено ($n = 5, p = 0,95$)					
	$\bar{C}_{\text{ААС}} \pm \Delta$, мг/л	$S_{r \text{ ААС}}$, %	$\bar{C}_{\text{ААС}} \pm \Delta$, мг/л	$S_{r \text{ ААС}}$, %	$\bar{C}_{\text{ААС}} \pm \Delta$, мг/л	$S_{r \text{ ААС}}$, %
Zn	$0,29 \pm 0,02$	5,5	Отсутствует	—	Отсутствует	—
Fe	$0,23 \pm 0,02$	7,0	$0,047 \pm 0,008$	13,7	$0,20 \pm 0,02$	8,1
Co	$0,0050 \pm 0,0013$	20,9	$0,010 \pm 0,002$	16,1	Отсутствует	—
Mn	$0,0049 \pm 0,0013$	21,3	$0,19 \pm 0,03$	12,7	$0,11 \pm 0,02$	14,6
Ni	$0,0045 \pm 0,0015$	26,8	$0,0031 \pm 0,0009$	23,4	Отсутствует	—
Cu	$0,036 \pm 0,006$	13,4	$0,019 \pm 0,004$	16,9	$0,0030 \pm 0,0008$	21,5
Cd	$0,0007 \pm 0,0003$	34,5	$0,0024 \pm 0,0009$	30,2	$0,00010 \pm 0,00005$	40,3

6.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦИНКА И КОБАЛЬТА В МОЛОКЕ МЕТОДОМ ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА

К 100 мл молока добавляют 2 мл HNO_3 , разбавленной дистиллированной водой в соотношении 1 : 1, перемешивают и помещают на электроплитку. Упаривание и обугливание проводят до прекращения выделения дыма. Подготовленные таким образом пробы помещают в муфельную

печь, нагретую до 250 °С, и постепенно (100 °С/10 мин) доводят температуру до 450 °С. При такой температуре минерализацию проводят до образования серовато-белой золы без обугленных частиц. При наличии обугленных частиц повторяют обработку золы раствором HNO_3 (1 : 1), выпаривают раствор на электроплитке до прекращения выделения дыма и вновь минерализуют пробы в печи при 450 °С [226]. Чашки с золой охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе. Золу обрабатывают 10 мл HCl при нагревании на электроплитке, упаривая раствор досуха. Сухой остаток растворяют в 5 мл 0,1 моль/л KNCS для определения цинка и 2,0 моль/л KNCS для определения кобальта, затем фильтруют в мерные колбы емкостью 50,0 мл. Чашки промывают тремя порциями фоновых растворов по 5 мл, перенося каждый раз раствор на фильтр. Фильтр промывают 3–4 порциями раствора KNCS (по 5 мл) той же концентрации, фильтрат и промывные воды объединяют. Раствор в мерных колбах доводят до метки фоновыми растворами KNCS . После тщательного перемешивания содержимое переносят в стакан емкостью 50 мл и измеряют потенциал электродов. Концентрацию цинка и кобальта в молоке определяют по уравнениям градуировочных графиков (табл. 6.5).

Таблица 6.5

Содержание цинка и кобальта в водных объектах и молоке

Объект	Найдено, $\bar{C}_{\text{пот}} \pm \Delta$, мг/л ($n = 5, p = 0,95$)	$S_{r \text{ пот}}, \%$
Водопроводная вода	$0,27 \pm 0,02 (\text{Zn}^{2+})$ ($\text{ПДК}_{\text{Zn}}^{2+} = 5 \text{ мг/л}, 1,0 \text{ мг/л}$)	6,0
	$0,0049 \pm 0,0007 (\text{Co}^{2+})$ ($\text{ПДК}_{\text{Co}}^{2+} = 0,1; 0,01 \text{ мг/л}$)	11,5
Вода талая снеговая	Отсутствуют кобальт и цинк	
Вода минеральная «Горецкая»	Отсутствует цинк $0,0084 \pm 0,0015 (\text{Co}^{2+})$	14,4
Молоко, мг/кг*	$3,38 \pm 0,08 (\text{Zn}^{2+})$ ($\text{ПДК}_{\text{Zn}}^{2+} = 5 \text{ мг/л}$)	1,9
	$1,56 \pm 0,07 (\text{Co}^{2+})$	3,6

* По данным АЭС, среднее содержание цинка в молоке составляет $3,41 \pm 0,44 \text{ мг/кг}$, $S_{r \text{ АЭС}} = 10,4 \%$; кобальта — $1,74 \pm 0,29 \text{ мг/кг}$, $S_{r \text{ АЭС}} = 13,4 \%$.

6.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦИНКА И КОБАЛЬТА В ПОЧВЕ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ МЕТОДОМ СТАНДАРТНЫХ ДОБАВОК

Ионометрическое определение концентрации цинка и кобальта во всех образцах (почва, свекла, минеральная вода, сыр, пиво, картофель) проводилось методом стандартных добавок с последующим разбавлением, который в отличие от метода градуировочной кривой позволяет получить более

низкое значение относительного стандартного отклонения $S_{r \text{ пот}}$ (% отн.) [54; 55].

Методика определения подвижного цинка и кобальта в почвах. Определение проводят согласно рекомендациям, изложенным в [227; 228]. Пробы отбирают из верхнего горизонта почвенного профиля с глубины 0–20 см. Цинк и кобальт определяют в образцах почвы, предварительно высушенных в сушильном шкафу SNOL 67/350 при 105 °С до постоянного веса и измельченных в вибрационном истирателе ИВ-1, которые после измельчения просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм, чтобы обеспечить максимальное извлечение целевых компонентов. Аналитические пробы отбирают методом квартования.

Методика проведения анализа почвы на определение в ней тяжелых металлов включает приготовление почвенных вытяжек. Используют слабые азотнокислые вытяжки, так как согласно [219; 227] 1,0 моль/л HNO_3 наиболее полно извлекает тяжелые металлы из образцов почвенного грунта. При концентрации не более 1,0 моль/л HNO_3 происходит извлечение подвижных форм тяжелых металлов, которые распространяются по цепи почва – растение – человек.

Две навески предварительно высушенных и измельченных проб почвы по $15,00 \pm 0,01$ г помещают в стаканы объемом 250 мл, заливают 150 мл 1,0 моль/л HNO_3 . Образцы выдерживают в контакте с раствором кислоты 1 ч при постоянном перемешивании на магнитной мешалке ММ 5. После этого раствор отделяют от частиц почвы фильтрованием через фильтр с белой лентой. Осадки промывают водой, фильтрат и промывные воды объединяют и упаривают досуха. Сухие остатки растворяют в 5 мл 0,1 (для определения цинка) или 2,0 моль/л KNCS (для определения кобальта) и переносят в две мерные колбы объемом 25,0 мл. Стаканы промывают тремя порциями по 4–5 мл соответствующего раствора KNCS , который также переносят в мерные колбы, разбавляют до метки 0,1 или 2,0 моль/л раствором KNCS .

Методика выполнения анализа методом прямой потенциометрии в варианте метода стандартных добавок с последующим разбавлением. Отбирают аликвоты (объемом от 1,0 до 40,0 мл) полученной почвенной вытяжки, минеральной воды (в которой предварительно создают 0,1 или 2,0 моль/л фоновые концентрации KNCS) или подготовленного раствора для анализа содержания цинка и кобальта в пиве, сыре, свекле, картофеле в мерную колбу объемом 50,0 мл, разбавляют до метки соответствующим раствором KNCS (0,1 или 2,0 моль/л), затем измеряют значение потенциала (E). Далее готовят $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (сульфат цинка) и $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л стандартные растворы сульфата цинка и кобальта на 0,1 или 2,0 моль/л фоновом растворе KNCS соответственно, добавляют 10 мл этого раство-

ра к анализируемому раствору и измеряют значение потенциала (E_1). После этого полученный раствор разбавляют в 2 раза раствором KNCS соответствующей концентрации и снова измеряют значение потенциала (E_2). Концентрации цинка и кобальта (мг/л) рассчитывают по формуле

$$C_{Me} = M_{Me} \cdot C_{ст} \cdot 1000 \cdot \left[10^{(E-E_1)/S} \cdot \left(1 + \frac{V}{V_{ст}}\right) - \frac{V}{V_{ст}} \right]^{-1}, \quad (6.1)$$

где M_{Me} — молярная масса цинка или кобальта, г/моль; $C_{ст}$ — концентрация цинка или кобальта в стандартном растворе, моль/л; V и $V_{ст}$ — объемы анализируемого и стандартного растворов, мл; S — наклон электродной функции, рассчитанный по формуле $S = \frac{E_2 - E_1}{\lg 2}$.

Методика определения цинка и кобальта в пиве. В два стакана к 500 мл дегазированного пива добавляют по 10 мл 18 моль/л H_2SO_4 . Содержимое стаканов перемешивают на магнитной мешалке и выпаривают досуха. Осадки промывают водой, фильтрат упаривают досуха. Сухие остатки растворяют в 5 мл 0,1 (для определения цинка) или 2,0 моль/л KNCS (для определения кобальта) и переносят в мерные колбы объемом 25,0 мл. Стаканы промывают тремя порциями по 4–5 мл соответствующего раствора KNCS, который также переносят в мерную колбу, разбавляют до метки 0,1 или 2,0 моль/л KNCS. Кобальт и цинк определяют методом прямой потенциометрии в варианте метода добавок с последующим разбавлением. Минерализацию твердых пищевых продуктов (сыр, свекла и картофель) проводят в соответствии с ГОСТом [226].

Методика минерализации образцов сыра, свеклы и картофеля. Навески продуктов по $25,00 \pm 0,01$ г (для определения кобальта в сыре навеска составляла $100,0–120,0 \pm 0,1$ г) отбирают в фарфоровые тигли и помещают в сушильный шкаф при температуре 60 °С. Температуру повышают до 150 °С и выдерживают около 3 ч до начала обугливания. Затем тигли переносят на электроплитку и проводят обугливание до прекращения выделения дыма. Подготовленные пробы помещают в муфельную печь, нагретую до 250 °С, и постепенно (100 °С/ч) доводят температуру до 450 °С. При такой температуре минерализацию проводят до образования серой золы. Тигли с золой вынимают из печи, охлаждают до комнатной температуры и смачивают золу 2 мл HNO_3 . Затем золу досуха упаривают на электроплитке, помещают в печь при температуре 250 °С, постепенно доводят температуру до 450 °С и выдерживают в течение 1 ч. Минерализацию считают законченной, если зола становится белого или светло-коричневого цвета, без обугленных частиц. Золу растворяют в 4 мл 0,1 моль/л KNCS для определения цинка и 2,0 моль/л KNCS для определения кобальта, затем фильтруют в мерные колбы объемом 25,0 мл. Тигли промывают тремя

порциями фоновых растворов по 3 мл, перенося каждый раз раствор на фильтр. Фильтр промывают тремя порциями раствора KNCS (по 3 мл) той же концентрации, фильтрат и промывные воды объединяют. Растворы в мерных колбах доводят до метки фоновыми растворами KNCS.

Все отобранные для анализа образцы минеральной воды, пива, сыра, картофеля, свеклы были зашифрованы.

Получены следующие результаты прямого потенциометрического и референтного (AAC) определения ($n = 5$, $p = 0,95$) цинка в почвах: г. Могилева (долина р. Днепр) — $51,7 \pm 1,2$ мг/кг, $S_{r\text{ пот}} = 1,7\%$ ($52,2 \pm 1,8$ мг/кг, $S_{r\text{ AAC}} = 2,8\%$) и д. Головчин (Могилевская область) — $19,8 \pm 0,6$ мг/кг, $S_{r\text{ пот}} = 2,4\%$ ($19,2 \pm 1,0$ мг/кг, $S_{r\text{ AAC}} = 4,5\%$); кобальта $3,3 \pm 0,2$ мг/кг, $S_{r\text{ пот}} = 5,5\%$ ($3,8 \pm 0,3$ мг/кг, $S_{r\text{ AAC}} = 7,2\%$) и $4,3 \pm 0,3$ мг/кг, $S_{r\text{ пот}} = 6,2\%$ ($4,6 \pm 0,4$ мг/кг, $S_{r\text{ AAC}} = 8,0\%$) соответственно [54; 55].

Полученное нами содержание цинка и кобальта в почве согласуется с данными [229], где сообщается, что содержание кобальта в почве г. Могилева составляет 2–3,5 мг/кг, содержание цинка превышает ПДК в 2–4 раза, в некоторых местах — в 7–30 раз. Возникновение таких геохимических аномалий можно объяснить наличием в городе крупных промышленных зон. Накопление кобальта в почве д. Головчин объясняется использованием в сельской местности в качестве удобрения навоза, в котором содержание кадмия, цинка, меди и особенно свинца, марганца, кобальта значительно больше, чем в аммофосе, аммонийной селитре, хлористом калии, двойном суперфосфате.

Результаты прямого потенциометрического (в варианте метода добавок с последующим разбавлением) и АЭС определения цинка и кобальта в пиве, минеральной воде, сыре, свекле и картофеле представлены в табл. 6.6 ($n = 5$, $p = 0,95$). Из полученных данных следует, что ПДК цинка в рамках санитарных норм [230] превышено для образцов пива № 4 и № 5 независимо от метода определения.

Источник кобальта в пиве — зерновые культуры, из которых производят солод. Так, согласно [220] озимые пшеница и рожь, овес способны накапливать кобальт в токсичных концентрациях до 1; 4,7; 0,8 мг/кг соответственно. Естественное содержание кобальта для любых растений должно находиться в пределах 0,3–0,5 мг/кг или 0,03–0,57 мг/кг. В центральной зоне Республики Беларусь содержание кобальта в почвах превышает ПДК в 2–5 раз. Кроме того, согласно [231] в пиво добавляются соли двухвалентного кобальта с целью стабилизации пены.

Из полученных результатов (табл. 6.6) видно, что содержание цинка в картофеле (образец № 2) и свекле (образец № 2) превышает ПДК (10,0 мг/кг). Повышенное содержание тяжелых металлов можно объяснить условиями выращивания, использованием удобрений. Кроме того,

свекла имеет глубоко идущую в почву корневую систему и может накапливать химические элементы из более глубоких слоев [232].

Таблица 6.6

Содержание цинка и кобальта в пищевых продуктах [54; 55]

Наименование	$\bar{C}_{\text{пот}} \pm \sigma$, мг/кг	$S_{\text{г пот}}$, %	$\bar{C}_{\text{АЭС}} \pm \sigma$, мг/кг	$S_{\text{г АЭС}}$, %
Пиво Образец № 1	$6,8 \pm 0,4$ (Zn)	5,2	$7,4 \pm 0,5$ (Zn)	6,1
	$0,54 \pm 0,12$ (Co)	21,6	$0,62 \pm 0,17$ (Co)	26,7
Пиво Образец № 2	$4,4 \pm 0,3$ (Zn)	6,1	$4,5 \pm 0,4$ (Zn)	8,2
	$0,77 \pm 0,08$ (Co)	9,3	$0,81 \pm 0,10$ (Co)	11,6
Пиво Образец № 3	$9,2 \pm 0,4$ (Zn)	3,6	$9,9 \pm 0,5$ (Zn)	4,4
	$0,67 \pm 0,10$ (Co)	14,3	$0,75 \pm 0,14$ (Co)	17,9
Пиво Образец № 4	$12,2 \pm 0,3$ (Zn)	1,8	$12,3 \pm 0,5$ (Zn)	3,5
	$0,80 \pm 0,07$ (Co)	8,1	$0,82 \pm 0,09$ (Co)	10,2
Пиво Образец № 5	$11,4 \pm 0,4$ (Zn)	2,7	$10,9 \pm 0,7$ (Zn)	5,7
	$1,02 \pm 0,11$ (Co)	10,1	$1,13 \pm 0,15$ (Co)	12,6
Пиво Образец № 6	$8,2 \pm 0,4$ (Zn)	4,3	$8,3 \pm 0,6$ (Zn)	6,5
	$0,89 \pm 0,10$ (Co)	10,5	$0,90 \pm 0,12$ (Co)	12,7
Сыр Образец № 1	$44,5 \pm 2,0$ (Zn)	3,9	$45,4 \pm 2,3$ (Zn)	4,5
	$0,034 \pm 0,008$ (Co)	22,8	$0,029 \pm 0,009$ (Co)	30,3
Сыр Образец № 2	$37,0 \pm 1,6$ (Zn)	2,6	$37,4 \pm 1,8$ (Zn)	4,1
	$0,029 \pm 0,007$ (Co)	23,5	$0,029 \pm 0,008$ (Co)	26,9
Картофель Образец № 1	$5,9 \pm 0,3$ (Zn)	4,5	$5,2 \pm 0,4$ (Zn)	6,9
	$1,48 \pm 0,14$ (Co)	8,7	$1,56 \pm 0,18$ (Co)	10,8
Картофель Образец № 2	$13,7 \pm 0,5$ (Zn)	2,9	$13,5 \pm 0,6$ (Zn)	3,8
	$2,84 \pm 0,11$ (Co)	3,2	$2,87 \pm 0,14$ (Co)	4,2
Свекла Образец № 1	$7,4 \pm 0,2$ (Zn)	1,8	$7,4 \pm 0,3$ (Zn)	3,3
	$4,6 \pm 0,2$ (Co)	3,7	$4,9 \pm 0,4$ (Co)	7,5
Свекла Образец № 2	$11,2 \pm 0,3$ (Zn)	1,9	$11,6 \pm 0,5$ (Zn)	3,6
	$6,8 \pm 0,4$ (Co)	5,2	$6,5 \pm 0,5$ (Co)	7,1
Минеральная вода	$0,085 \pm 0,004$ (Zn)	4,0	$0,088 \pm 0,007$ (Zn)	7,3
	$0,014 \pm 0,003$ (Co)	20,3	$0,016 \pm 0,004$ (Co)	24,4

6.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РОДАНИД-ИОНОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА

Исходный раствор перед измерением потенциала разбавляли в соотношении 1 : 200 дистиллированной водой или растворами ZnCl_2 (или CoCl_2) в мерной колбе объемом 200,0 мл.

Концентрацию ионов SCN^- рассчитывали по уравнениям градуировочных графиков:

$$E = 98,9 \cdot (-\lg C_{\text{SCN}^-}) - 144,9 - \text{ZnCl}_2 \text{ в фоне отсутствует};$$

$$E = 113,5 \cdot (-\lg C_{\text{SCN}^-}) - 250,1 - 0,1 \text{ моль/л ZnCl}_2;$$

$$E = 122,6 \cdot (-\lg C_{\text{SCN}^-}) - 332,3 - 1,0 \text{ моль/л ZnCl}_2;$$

$$E = 119,3 \cdot (-\lg C_{\text{SCN}^-}) - 398,2 - 5,0 \text{ моль/л ZnCl}_2, \text{ учитывая также исходное разбавление (табл. 6.7).}$$

Аналогично были построены градуировочные графики и выведены уравнения градуировочных графиков роданидной функции для $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -СЭ. Из результатов, представленных в табл. 6.7, следует, что наиболее точным является потенциометрическое определение роданид-ионов в осадительной ванне с добавлением в раствор ZnCl_2 (или CoCl_2). Для практических целей достаточно поддерживать в фоне 0,1–1,0 моль/л ZnCl_2 (или CoCl_2). Точность определений роданид-ионов цинк- и кобальтроданидными электродами сопоставима, причем выше для электродов на основе триметильной ЧАС [41; 43; 45; 233].

Таблица 6.7

Результаты определения роданид-ионов

Найдено, $\bar{C}_{\text{пот}} \pm \Delta$, моль/л ($n = 10, p = 0,95$)			
иодометрически	$S_{r\text{титр}}$, %	потенциометрически*	$S_{r\text{пот}}$, %
1,13 ± 0,01	1,2	$\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ	
		1,125 ± 0,005	1,0
		1,125 ± 0,004 (фон 0,1 моль/л ZnCl_2)	0,9
		1,124 ± 0,003 (фон 1,0 и 5,0 моль/л ZnCl_2)	0,8
		$\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ	
		1,123 ± 0,004 (электрод на основе ТМ)	1,2
		1,123 ± 0,004 (фон 1,0 моль/л CoCl_2)	0,9
		1,125 ± 0,003 (фон 3,5 моль/л CoCl_2)	0,9

*Состав мембраны: ЧАС – ТМ; пластификатор – 1-БН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Упрощение и удешевление средств химического анализа всегда благо, но решение многих аналитических задач в настоящее время требует сложных и дорогостоящих методов и приборов.

Успехи ряда областей химии, электроники, в частности анионообменной экстракции и ионометрии, обеспечивают возможность создания средств анализа все более недорогих, легких с точки зрения использования и в то же время сопоставимых по аналитическим характеристикам с современными инструментальными методами. Ионоселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей, обратимые к роданидным (тиоцианатным) комплексам металлов, а также анионообменные экстракционные системы на их основе относятся к таковым.

Анионообменные экстракционные системы нашли свое применение в экстракционно-фотометрическом анализе, который в техническом плане требует наличия фотоколориметра, имеющегося в любой аналитической лаборатории.

В настоящее время число электродов, имеющих четко выраженную селективность к определенному иону, в частности к кобальту, цинку или роданидам, составляет многие десятки. Однако описанные цинк- и кобальт-селективные электроды обратимы к катионам металлов и роданид-ионам, которые в растворах находятся в виде ацидокомплексов, аквакомплексов, гидролизуются с образованием моно- и полиядерных гидроксокомплексов. Степень связывания катионов металлов зависит от концентрации и природы лигандов, от pH растворов, что делает возможным определение их активности, а не концентрации.

Разработанные нами ионоселективные электроды имеют отклик на роданидные комплексы цинка и кобальта, что стабилизирует состав анализируемых систем. Для электродов, обратимых к анионным комплексам металлов, превращение металла в требуемый комплекс достигается увеличением концентрации соответствующего лиганда в растворе, что технически не сложнее, чем стабилизация pH или ионной силы. Благодаря большим размерам и низкой плотности заряда анионные комплексы характеризуются хорошей экстрагируемостью, что и предопределяет возможность их потенциометрического определения.

В мировой практике очень редко встречаются разработки ионоселективных электродов, обратимых к металлам в комплексной форме.

Аналитические характеристики цинк- и кобальтроданидных электродов на основе четвертичных аммониевых солей очень высокие и превосходят имеющиеся цинк- и кобальт-селективные электроды, особенно по селективности и рабочему диапазону pH.

В числе областей, где цинк- и кобальтроданидные электроды и анионообменные экстракционные системы на основе четвертичных аммониевых солей нашли свое применение, выступают:

- анализ сплавов;
- анализ почв;
- анализ водных объектов;
- анализ пищевых продуктов;
- анализ производственных отходов и технологических растворов;
- анализ биологически активных добавок и др.

Установлено, что ряд электродов, обратимых к анионным комплексам металлов, способен проявлять лигандную функцию в растворах соответствующих анионов с наклоном, превышающим нернстовский, и более высокой по сравнению с обычными электродами селективностью.

Появление у электродов, обратимых к анионным комплексам металлов, лигандной функции открыло дополнительные возможности их аналитического применения.

В монографии сформулированы условия проявления электродами лигандных функций и дано их количественное описание, а также приводятся математическое описание и причины появления нижнего предела обнаружения для цинк- и кобальтроданидных электродов.

Авторы выражают искреннюю признательность всем, кто принимал участие в исследованиях, обсуждении полученных научных результатов. Отдельная благодарность рецензентам — академику В. С. Солдатову и профессору В. Н. Яглову за ценные замечания и помощь в подготовке монографии к изданию.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Исследование в области ионного обмена, экстракции и ионометрии на кафедре аналитической химии и в НИИ ФХП БГУ / В. В. Егоров [и др.] // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2009. № 1. С. 17–29.
2. Шмидт В. С. Экстракция аминами. М. : Атомиздат, 1980.
3. Экстракционные свойства нейтральных фосфорорганических соединений для фракционирования радиоактивных отходов / Т. А. Мاستрюкова [и др.] // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2005. Т. XLIX, № 2. С. 86–96.
4. Рахманько Е. М. Физико-химические основы применения экстракции солями высших четвертичных аммониевых оснований в анализе : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.02, 02.00.04 / Бел. гос. ун-т. Минск, 1994.
5. Ионоселективный электрод на анион $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ для экспресс-определения золота и в автоматизированном контроле / Е. С. Боровский [и др.] // Зав. лаб. 1982. Т. 48, № 12. С. 20–22.
6. Боровский Е. С., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л. Ионоселективный электрод для определения аниона $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ на основе дицианоауратной соли тринилоктадециламмония // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37, № 11. С. 1966–1970.
7. Анионообменная экстракция хлоридных и бромидных комплексов таллия солями тринилоктадециламмония / А. Р. Цыганов [и др.] // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29, № 5. С. 1265–1268.
8. Боровский Е. С., Рахманько Е. М., Цыганов А. Р. Анионообменная экстракция цианидных комплексов серебра (I) // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31, № 3. С. 734–737.
9. Боровский Е. С., Рахманько Е. М., Цыганов А. Р. Анионообменная экстракция хлоридных и бромидных комплексов золота (III) // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 31, № 6. С. 1498–1501.
10. Пленочный кадмийбромидный ионоселективный электрод / Е. М. Рахманько [и др.] // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42, № 2. С. 277–280.
11. Анионообменная экстракция иодидных комплексов кадмия бис-четвертичными аммониевыми солями / Е. М. Рахманько [и др.] // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34, № 1. С. 169–172.
12. Вичкайте В. И. Пластифицированный ионоселективный электрод для определения никеля в цианидных растворах // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42, № 12. С. 2209–2212.
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. 1305–1310.
14. Рахманько Е. М., Цвирко Г. А., Гулевич А. Л. Экстракционно-фотометрическое определение свинца с помощью иодида ДДАЭ-β-ТДА // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46, № 8. С. 1525–1529.

15. Комплексные соединения металлов как перспективные ионофоры для создания анион-селективных электродов / В. В. Егоров [и др.] // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 10. С. 754–771.

16. Качанович И. В., Тью Ван Биен, Рахманько Е. М. Анионообменная экстракция роданидных комплексов некоторых металлов солями дидециламиноэтилен-β-тридециламмония из нейтральных сред // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39, № 4. С. 347–352.

17. Рахманько Е. М., Полищук С. В., Старобинец Г. Л. Анионообменная экстракция иодидных комплексов ртути (II) // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 32, № 10. С. 2506–2509.

18. Окаев Е. Б. Синтез новых высоколипофильных четвертичных аммониевых солей с регулируемой стерической доступностью катионного центра // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2005. № 1. С. 53–57.

19. Рахманько Е. М., Цыганов А. Р., Старобинец Г. Л. Анионообменная экстракция хлоридных и бромидных комплексов висмута // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1980. № 5. С. 9–13.

20. 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. Сер. хим. наук. 1981. № 2. С. 9–12.

21. Экстракционно-фотометрическое определение висмута в воде / Е. М. Рахманько [и др.] // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36, № 3. С. 469–473.

22. Анионообменная экстракция галогенидных комплексов свинца / Е. М. Рахманько [и др.] // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1982. № 1. С. 3–6.

23. Цыганов А. Р., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л. Анионообменная экстракция галогенидных комплексов кадмия // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28, № 6. С. 1547–1550.

24. Боровский Е. С., Рахманько Е. М., Цыганов А. Р. Анионообменная экстракция цианидных комплексов золота (I) // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30, № 8. С. 2043–2046.

25. Пленочный висмутйодидный электрод / Г. Л. Старобинец [и др.] // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40, № 8. С. 1488–1492.

26. Рахманько Е. М., Полищук С. В., Старобинец Г. Л. Анионообменная экстракция иодидных комплексов ртути (II) солями динониламиноэтилен-β-тринониламмония // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32, № 10. С. 2506–2509.

27. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Цвирко Г. А. Пленочный свинец-йодидный ионоселективный электрод // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1987. № 4. С. 31–34.

28. Потенциометрическое определение палладия в электролитах / Е. М. Рахманько [и др.] // Зав. лаб. 1988. Т. 54, № 8. С. 12–14.

29. Рахманько Е. М., Качанович И. В., Тью Ван Биен. Анионообменная экстракция роданидных комплексов цинка солями дидециламиноэтилен-β-тридециламмония из нейтральных сред // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36, № 6. С. 2454–2458.

30. Цвирко Г. А. Применение высших моно- и бис-четвертичных аммониевых солей для экстракционно-фотометрического и ионометрического определения кадмия, висмута, свинца : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04, 02.00.02 / Бел. гос. ун-т. Минск, 1993. 24 с.

31. Цинкселективный электрод с низким пределом обнаружения и его использование в анализе природных объектов / Е. М. Рахманько [и др.] // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 7. С. 773–779.

32. Якименко Т. М. Анионообменная экстракция комплексных соединений платины (IV) и палладия (II) солями высших четвертичных аммониевых оснований : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / Бел. гос. ун-т. Минск, 2004.

33. Рахманько Е. М., Цвирко Г. А., Богданович Ю. В. Влияние стерической доступности обменного центра высшей четвертичной аммониевой соли на экстракцию бромидного комплекса кадмия // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2005. № 3. С. 5–8.

34. Рахманько Е. М., Цвирко Г. А., Богданович Ю. В. Новый ионоселективный электрод на анион CdBr_4^{2-} на основе триметильной четвертичной аммониевой соли // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2005. № 1. С. 15–17.

35. Рахманько Е. М., Качанович И. В., Таразевич М. Я. Анионообменная экстракция роданидных комплексов цинка четвертичными аммониевыми солями различного строения // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51, № 10. С. 1773–1778.

36. Исследование состава экстрагируемых форм галогенидных комплексов цинка при анионообменной экстракции высшими четвертичными аммониевыми солями несимметричного строения / Ю. В. Богданович [и др.] // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2006. № 2. С. 25–27.

37. Menyo B., Elizalde M. P. Extraction of cobalt (II) by Cyanex 302 // Solvent Extr. Ion Exch. 1997. Vol. 15, № 1. P. 97–113.

38. Определение цинка в сплавах с помощью ионоселективного электрода / А. А. Обметко [и др.] // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43, № 3. С. 444–447.

39. Рахманько Е. М., Матвейчук Ю. В., Ясинецкий В. В. Роданидная функция тетрароданоцинкат-селективного электрода на основе тринилоктадециламмония // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2011. № 2. С. 10–14.

40. Рахманько Е. М., Матвейчук Ю. В., Ясинецкий В. В. Применение тетрароданоцинкат-селективного электрода для анализа твердых промышленных отходов // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2011. № 4. С. 24–27.

41. Рахманько Е. М., Матвейчук Ю. В., Ясинецкий В. В. Применение тетрароданоцинкат-селективного электрода для определения цинка и роданид-ионов // Вестн. БГУ. Сер. 2. № 1. С. 33–37.

42. Рахманько Е. М., Матвейчук Ю. В., Ясинецкий В. В. Влияние природы пластификатора на функционирование $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ - и $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ - селективных электродов // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 3. С. 54–61.

43. Рахманько Е. М., Матвейчук Ю. В., Ясинецкий В. В. Прямое потенциометрическое определение роданид-ионов цинк- и кобальтроданидными электродами // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 4. С. 36–40.

44. Рахманько Е. М., Матвейчук Ю. В., Ясинецкий В. В. Влияние фона роданида калия на селективность тетрароданоцинкат-селективного электрода // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 2. С. 47–49.

45. Применение $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -селективного электрода для определения роданид-ионов / Е. М. Рахманько [и др.] // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68, № 3. С. 280–283.

46. $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -селективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС) / Е. М. Рахманько [и др.] // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68, № 4. С. 355–362.

47. Применение пленочного $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -селективного электрода для определения ионов кобальта и роданида / Ю. В. Матвейчук [и др.] // Методы и объекты хим. анализа. 2012. Т. 7, № 4. С. 164–170.

48. Влияние концентрации хлорида кобальта на селективность тетрароданокобальтат-селективного электрода к роданид-ионам / Е. М. Рахманько [и др.] // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69, № 1. С. 35–39.

49. Влияние природы четвертичной аммониевой соли и пластификатора на селективность и нижний предел обнаружения электродами, обратимыми к двухзарядным анионам / Е. М. Рахманько [и др.] // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2014. № 2. С. 14–18.

50. Рахманько Е. М., Матвейчук Ю. В., Ясинецкий В. В. Изучение селективности цинк- и кобальтроданидных электродов к роданид-ионам в присутствии ClO_4^- и NO_3^- // Методы и объекты хим. анализа. 2014. Т. 9, № 2. С. 95–100.

51. Матвейчук Ю. В. Экстракция роданидных комплексов цинка (II) и кобальта (II) дибутил-, дидецилфталатом, 1-бромнафталином и о-нитрофенилдециловым эфиром // Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57, № 6. С. 112–113.

52. Матвейчук Ю. В., Рахманько Е. М., Ясинецкий В. В. Роданидные комплексы *d*-металлов: изучение водных растворов методами УФ-, видимой и ИК-спектроскопии // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 1. С. 106–111.

53. Рахманько Е. М., Матвейчук Ю. В., Ясинецкий В. В. Влияние строения роданидных комплексов *d*-металлов на селективность тетрароданокобальтат- и тетрароданоцинкат-селективных электродов // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70, № 2. С. 161–168.

54. Матвейчук Ю. В. Прямое потенциометрическое определение кобальта и цинка в пищевых продуктах и природных объектах с использованием ионоселективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2016. № 1. С. 33–38.

55. Матвейчук Ю. В., Рахманько Е. М. Применение $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ - и $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -селективных электродов в анализе природных объектов и продуктов питания // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71, № 5. С. 513–518.

56. *Таразевич М. Я.* Тетрароданоцинкат-селективный электрод и его аналитическое применение : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / Бел. гос. ун-т. Минск, 2006.

57. *Матвейчук Ю. В.* Ионоселективные электроды для определения цинка и кобальта : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / Бел. гос. ун-т. Минск, 2013.

58. Использование цинкроданидного электрода с низким пределом обнаружения для определения цинка в природных объектах / Е. М. Рахманько [и др.] // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2003. № 1. С. 16–21.

59. Нижний предел обнаружения цинкроданидного электрода: механизм появления и пути снижения / Е. М. Рахманько [и др.] // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2004. № 1. С. 32–36.

60. *Голуб А. М., Кёлер Х., Скопенко В. В.* Химия псевдогалогенидов. Киев : Вища школа, 1981.

61. *Татарнинова Н. И., Иванов И. М., Гиндин Л. М.* Ионообменное равновесие при экстракции цинка и кадмия роданидом тетраоктиламмония // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1981. № 12/15. С. 54–64.

62. *McDonald C., Franco A., Carina M.* Solvent extraction studies of cobalt (II) in aqueous thiocyanate solutions using Aliquat 336 // Microchem. J. 1984. Vol. 30, № 2. P. 194–200.

63. *Preston J. S.* Solvent extraction of cobalt (II) and nickel (II) by quaternary ammonium thiocyanate // Sep. Sci. Technol. 1982–1983. Vol. 17, № 15. P. 1697–1718.

64. Экстракция роданидных комплексов индия и галлия бинарными смесями экстрагент – разбавитель / В. Л. Ломако [и др.] // Вес. АН БССР. Сер. хім. навук. 1971. № 6. С. 40–44.

65. *Старобинец Г. Л., Мазовка Е. Р., Егоров В. В.* Термодинамика распределения роданидных комплексов цинка между водой и бинарными органическими экстрагентами // Вес. АН БССР. Сер. хім. навук. 1973. № 1. С. 56–60.

66. *Мазовка Е. Р.* Экстракция и экстракционная хроматография роданидных комплексов индия, галлия и некоторых переходных металлов : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02. Минск, 1976.

67. Экстракция роданидных комплексов Cr (III) / А. И. Сухановская [и др.] // Журн. аналит. химии. 1970. Т. 25, Вып. 8. С. 1563–1567.

68. *Челинцев В. В.* Органические катализаторы. М. : Изд-во АН СССР, 1939.

69. *Орлова А. И., Винаров И. В., Буртиенко Л. М.* О распределении роданидов гафния при их экстракции ацетофеноном // Укр. хим. журн. 1965. Т. 31, вып. 8. С. 775–777.

70. *Винаров И. В., Ковалева Е. И., Бык Г. И.* Экстракция роданидов циркония и гафния ацетофеноном // Укр. хим. журн. 1968. Т. 34, вып. 1. С. 62–64.

71. *Marcus Y., Kertes A. S.* Ion exchange and solvent extraction of metal complexes. N. Y. : Wiley-Interscience, 1969. P. 1037.

72. *Qiong Jia, Deqian Li, Chunji Niu.* Synergistic extraction of zinc (II) by mixtures of primary amine N 1923 and Cyanex 272 // Solvent Extr. Ion Exch. 2002. Vol. 20, № 6. P. 751–764.

73. Transfer and Separation of Zn (II)/Co (II) by Supported Liquid Membrane Containing CYANEX 925 in Kerosene as Carrier / Mona S. Gasser [et al.] // J. Phys. Sci. 2013. Vol. 24, № 2. P. 63–81.

74. Quantitative separation of zinc traces from cadmium matrices by solid-phase extraction with polyurethane foam / D. S. Jesus [et al.] // Talanta. 1998. Vol. 46. P. 1525–1530.

75. Симонова Т. Н., Яны М. В., Лобенко С. А. Экстракционное извлечение тиоцианатных комплексов висмута (III) и его спектрофотометрическое определение с применением двухфазных водных систем // Укр. хим. журн. 2014. Т. 80, № 12. С. 108–112.

76. Лобанов Ф. И. Экстракция неорганических соединений расплавами органических веществ // Итоги науки и техники. Сер. : Неорган. химия. Т. 7. М., 1980.

77. Аликина Е. Н., Дегтев М. И. Экстракция ионов Zn и Cd из тиоцианатных растворов расплавами смесей диантипирилметана и бензойной кислоты // «Physical, mathematical and chemical sciences: theoretical trends and applied studies», «Education as the basis of the humanity evolution in conditions of the information environment of the society domination»: Materials digest of the LI and the LII International Research and Practice Conferences and I stage of the Championship in physical, mathematical and chemical sciences; II stage of the Championship in pedagogical sciences, London, 21–26 May, 2013. С. 11–14.

78. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М. : Химия, 1989.

79. Денисова С. А., Леснов А. Е., Петров Б. И. Экстракция тиоцианатных комплексов металлов в расслаивающейся системе вода – диантипирилметан – нафталин-2-сульфокислота // Изв. Алт. гос. ун-та. 2013. Т. 1, № 3 (79). С. 151–156.

80. Аликина Е. Н. Об экстракции тиоцианатных комплексов ионов ртути (II) расплавами смесей диантипирилалканов и бензойной кислоты // Вестн. Перм. ун-та. Сер. : Химия. 2011. Т. 1, вып. 1. С. 60–65.

81. Симонова Т. Н., Дубровина В. А., Мусаев М. В. Экстракция тиоцианатных комплексов хрома (III) и спектроскопическое определение его в расслаивающихся водных системах // Вопр. химии и хим. технол. 2013. № 2. С. 63–67.

82. Kaufman Sh., Lewis S. Keyes. Separation, Identification, and Spectra of Anionic Chromium (III) – Thiocyanate Complex // Anal. Chem. 1964. Vol. 36, № 9. P. 1777 –1778.

83. Шкинев В. М. Водорастворимые полимеры в методах разделения и концентрирования веществ : автореф. ... д-ра хим. наук : 02.00.04, 02.00.02. М. : Ин-т геохим. и аналит. химии им. В. И. Вернадского РАН, 2013.

84. Шевчук И. А., Симонова Т. Н., Гонтарь Е. С. Извлечение и концентрирование разнозарядных комплексов некоторых платиновых металлов с органическими основаниями и водорастворимыми экстрагентами // Методы и объекты хим. анализа. 2006. Т. 1, № 1. С. 54–57.

85. Аналитическая химия платиновых металлов / Н. А. Езерская [и др.]. М. : Наука, 1972.

86. Экстракция ацидокомплексов некоторых переходных металлов *н*-додециламином / Н. А. Поляк [и др.] // Вес. АН БССР. Сер. хім. навук. 1972. № 1. С. 36–40.

87. Экстракция галлия из роданидных растворов триоктиламином / Н. Б. Михеев [и др.] // Вестн. Моск. ун-та. Сер. : Химия. 1970. № 6. С. 742–744.

88. *Тананайко М. М., Мирзоян Ф. Р.* Экстракция соединений роданида кобальта с органическими основаниями // Укр. хим. журн. 1972. Т. 38, вып. 6. С. 610–616.

89. *Кирика А. Л., Фадеева В. И., Алимарин А. П.* Экстракция роданида скандия производными пиридина // Изв. АН СССР. Сер. : Химия. 1969. № 7. С. 1427–1432.

90. A study of the extraction kinetics of cobalt (II) thricyanate with primary amine N1923 by growing drop method / Sun Sixiu [et al.] // ISEC'88. Int. Solvent Extr. Conf. Moscow, July 18–24, 1988: Conf. Pap. Vol. 1. М., 1988. P. 224–225.

91. Экстракция роданидных комплексов Fe (III) и Bi органическими основаниями / И. А. Шевчук [и др.] // Укр. хим. журн. 1975. Т. 41, вып. 9. С. 959–964.

92. *Живописцев В. П., Минина В. С., Петров Б. И.* Экстракционное разделение с введением промежуточного элемента. Выделение олова и цинка с помощью изобутилдиантипирилметана // Журн. аналит. химии. 1967. Т. 22, вып. 4. С. 495–499.

93. Экстракция бериллия из роданидных растворов органическими растворителями в присутствии аминов / А. В. Новоселова [и др.] // Вестн. Моск. ун-та. Сер. : Химия. 1969. № 3. С. 44–48.

94. *Solanki A., Hughes M.* Consolute point for extraction // ISEC'88. Int. Solvent Extr. Conf. Moscow, July 18–24, 1988: Conf. Pap. Vol. 1. М., 1988. P. 345–347.

95. *Навтанович М. П., Тимофеева Т. И., Хейфец В. Л.* Экстракция неорганических солей роданидами органических оснований // Журн. орган. химии. 1977. Т. 47, вып. 3. С. 540–544.

96. Экстракция некоторых цветных металлов из роданидных и сульфатных растворов роданидом четвертичного аммониевого основания / И. М. Иванов [и др.] // Изв. СО АН ССР. Сер. хим. наук. 1977. Вып. 6, № 14. С. 70–74.

97. *Межов Э. А.* Экстракция аминами, солями аминов и четвертичных аммониевых оснований: справочник по экстракции. М. : Атомиздат, 1977.

98. *Гиндин Л. М.* Общие закономерности ионообменной экстракции и пути ее использования // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1967. Вып. 6, № 14. С. 36–47.

99. *Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Снегирева И. М.* Взаимосвязь параметров экстракции и гидратации дифильных анионов // Вестн. БГУ. Сер. 2. 1986. № 2. С. 12–16.

100. *Гиндин Л. М.* Экстракционные процессы и их применение. М. : Наука, 1984.

101. *Шмидт В. С.* Современное состояние принципа ЛСЭ к описанию экстракционных равновесий // Химия экстракции. Новосибирск : Наука, 1984. С. 96–112.
102. *Шмидт В. С., Рыбаков К. А.* Количественное описание с помощью ЛСЭ серий констант анионообменной экстракции с участием анионов OH^- и ClO_4^- // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26, № 3. С. 723–725.
103. *Шмидт В. С.* Линейные соотношения свободных энергий как средство обобщения и анализа данных по экстракции // Успехи химии. 1978. Т. 47, № 10. С. 1730–1755.
104. *Шмидт В. С., Рыбаков К. А., Рубисов В. Н.* Описание данных о влиянии природы разбавителя и природы аниона, извлекаемой амином кислоты, на равновесие экстракции с помощью двухпараметровых уравнений // Журн. неорганической химии. 1978. Т. 23, № 10. С. 2756–2760.
105. *Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Цыганов А. Р.* Некоторые закономерности анионообменной экстракции ацидокомплексов металлов четвертичными аммониевыми солями // Химия экстракции : сб. ст. / АН СССР, Сибир. отд-ние., Ин-т неорганической химии ; отв. ред. В. А. Михайлов. Новосибирск, 1984. С. 236–242.
106. *Ivanova S. A., Druzinina I. A., Zubareva A. P.* The effects of polynuclear complexformation on the extraction of platinum metal acidocomplexes in system containing salts of amines and quaternary ammonium bases // ISEC'88. Int. Solvent Extr. Conf. Moscow, July 18–24, 1988: Conf. Pap. Vol. 3. M., 1988. P. 198–201.
107. Влияние природы растворителя на анионообменную экстракцию платины (IV) раствором хлорида тринилоктадециламмония из хлоридных сред / Е. М. Рахманько [и др.] // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2000. № 3. С. 13–18.
108. *Цыганов А. Р., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л.* Анионообменная экстракция галогенидных комплексов кадмия // Журн. неорганической химии. 1983. Т. 28, вып. 6. С. 1547–1550.
109. *Ivanov I. M., Zaitsev V. P.* Solvation of inorganic ions and extraction equilibria // ISEC'88. Int. Solvent Extr. Conf. Moscow, July 18–24, 1988: Conf. Pap. Vol. 1. M., 1988. P. 138–141.
110. *Шмидт В. С., Межов Э. А., Новикова С. С.* О влиянии кислотно-основных взаимодействий экстрагента и разбавителя (специфической сольватации на экстракцию) // Радиохимия. 1967. Т. 9, № 3. С. 317–321.
111. *Marcus Y.* The solvation of ions and solvent extraction // ISEC'88. Int. Solvent Extr. Conf. Moscow, July 18–24, 1988: Conf. Pap. Vol. 3. M., 1988. P. 198–201.
112. *Шмидт В. С., Межов Э. А., Новикова С. С.* Шкала для расчета влияния природы растворителей на экстракцию // Радиохимия. 1967. Т. 9, № 6. С. 700–704.
113. *Шевчук И. А.* Экстракция органическими основаниями (ионные ассоциаты). Киев : Вища школа, 1978.

114. *Егоров В. В., Рахманько Е. М., Помеленок Е. В.* Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на анионообменную экстракцию однозарядных анионов // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2004. № 3. С. 3–7.

115. Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на анионообменную экстракцию двухзарядных анионов / В. В. Егоров [и др.] // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80, № 6. С. 1104–1109.

116. Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на ионообменную и потенциометрическую селективность / В. В. Егоров [и др.] // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск : БГУ, 2003. Вып. 2. С. 376–387.

117. *Рахманько Е. М., Слобода Н. А.* Влияние природы высшей четвертичной аммониевой соли и сольватирующих добавок кислого характера на анионообменную экстракцию сульфат-ионов // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 37, № 8. С. 1254–1256.

118. *Рахманько Е. М., Матвейчук Ю. В.* Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей и природы пластификатора на характеристики электродов, обратимых к двухзарядным анионам // Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59, № 1. С. 9–13.

119. Высшие четвертичные аммониевые соли с повышенной доступностью обменного центра – селективные обменники двухзарядных анионов / Е. М. Рахманько [и др.] // Докл. НАН Беларуси. 2003. Т. 47, № 6. С. 50–53.

120. Влияние природы жидкого анионообменника на селективность анионселективных электродов / В. В. Егоров [и др.] // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 11. С. 1207–1216.

121. Новый сульфатселективный электрод и его применение в анализе / В. В. Егоров [и др.] // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61, № 4. С. 416–422.

122. *Гурьев И. А., Зюзина Л. Ф., Русяева Ю. И.* Ионметрическое определение цинка // Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технология. 1996. Т. 39, вып. 1–2. С. 18–21.

123. *Christopher M. A. Brett.* Electrochemical sensors for environmental monitoring. Strategy and examples // Pure Appl. Chem. 2001. Vol. 73, № 12. P. 1969–1977.

124. *Липатова Е. К., Данилова Е. А., Ольшанская Л. Н.* Ионоселективные электроды для определения тяжелых металлов в водных средах // Вестн. СГТУ. 2006. Вып. 2, № 3. С. 44–61.

125. A zinc-selective electrode based on N,N'-bis(acetylacetone) ethylenediimine / V. K. Gupta [et al.] // Sens. Actuators, B. 2006. Vol. 114, № 2. P. 812–818.

126. One decade of research on ion-selective electrodes in Iran (1996–2006) / M. R. Ganjali [et al.] // J. Iran. Chem. Soc. 2007. Vol. 4, № 1. P. 1–29.

127. *Zamani H. A., Gangali M. R., Pooyamanesh M. J.* Zinc(II) PVC-Based Membrane Sensor Based on 5,6-Benzo-4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8,8,8]hexacos-5-ene // *J. Braz. Chem. Soc.* 2006. Vol. 17, № 1. P. 149–155.
128. *Gholivand M. B., Mozaffari Y.* PVC-based bis(2-nitrophenyl)disulfide sensor for zinc ions // *Talanta*. 2003. Vol. 59. P. 399–407.
129. A new Zn (II)-selective potentiometric sensor based on 4-tert-butylcalix[4]arene in PVC matrix / V. K. Gupta [et al.] // *Talanta*. 2006. Vol. 69, № 5. P. 1149–1155.
130. Cobalt (II)-selective membrane sensor based on a [Me₂(13)dieneN₄] macrocyclic cobalt complex / A. K. Singh [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* 2006. Vol. 385, № 7. P. 1342–1346.
131. Fabrication cobalt(II) PVC-membrane sensor based on N-(antipyridinyl)-N'-(2-methoxyphenyl)thiourea / H. Ali Zamani [et al.] // *J. Chil. Chem. Soc.* 2007. Vol. 52, № 4. P. 1332–1337.
132. Electroanalytical studies on cobalt(II) selective potentiometric sensor based on bridge modified calixarene in poly(vinyl chloride) / V. K. Gupta [et al.] // *Electrochim. Acta*. 2008. Vol. 53, № 16. P. 5409–5414.
133. A PVC based electrochemical sensor for cobalt(II) determination / V. K. Gupta [et al.] // *Proc. Indian Nath. Sci. Acad.* 2004. A. Vol. 70, № 3. P. 399–406.
134. *Hamza S. M., Nashwa MH. R., Salem M. M.* PVC membrane sensors for Cobalt based on cobalt (II) - 4- Formylazohydrazoaniline antipyrine // *Int. J. Chem. Anal. Sci.* 2012. Vol. 3, № 3. P. 1329–1333.
135. *Pankaj K., Yoon-Bo S.* Chromium(III)-selective Electrode Using p-(4-Acetanilidazo)calix[4]arene as an Ionophore in PVC Matrix // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2008. Vol. 29, № 12. P. 2471–2476.
136. Potentiometric determination of Nickel (II) ion using 2-hydroxy-1-naphthylidene-N-cyanoacetohydrazone as electroactive material / H. K. Sharma [et al.] // *Quím. Nova*. 2014. Vol. 37, № 8. P. 1324–1328.
137. Iron (III) Selective Electrode Based on S-Methyl N-(Methylcarbamoyloxy) Thioacetimidate as a Sensing Material / V. K. Gupta [et al.] // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011. Vol. 6. P. 650–663.
138. *Aghaie M., Giahie M., Zawari M.* Manganese(II) Ion-Selective Membrane Electrode Based on N-(2-picolinamido ethyl)-Picolinamide as Neutral Carrier // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2010. Vol. 31, № 10. P. 2980–2984.
139. Manganese (II)-Selective Potentiometric Sensor Based on Calix[4]resorcinarene in PVC Matrix / M. Sobhana [et al.] // *Frontiers in Sensors (FS)*. 2013. Vol. 1, № 4. P. 74–80.
140. *Mahajan R. K., Sood P.* Novel Copper (II)-Selective Electrode Based on 2,2':5',2''-Terthiophene in PVC Matrix // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2007. Vol. 2. P. 832–847.
141. *Akhond M., Ghaedi M., Tashkhourian J.* Development of a New Copper(II) Ion-selective Poly(vinyl chloride) Membrane Electrode Based on 2-Mercaptobenzoxazole // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2005. Vol. 26, № 6. P. 882–886.

142. Copper (II) ion selective PVC membrane electrode based on S,S'-bis(2-aminophenyl)ethanebis(thioate) / M. Buzuk [et al.] // Croat. Chem. Acta. 2009. Vol. 82, № 4. P. 801–806.

143. Chandra S., Singh Ch. K., Agarwal H. A Novel Al^{3+} -Selective Potentiometric Sensor Based on 3,4,13,14-Tetraphenyl-2,5,12,15-Tetraazatricyclo [11, 6 (11)] cosa;1 (16),2,4,7,9,6 (11),12,14,17,19-Decaene in a PVC Matrix and its Application in Analyzing Biological Fluids // Jordan J. Chem. 2007. Vol. 2, № 1. P. 79–88.

144. Esmelpourfarkhani M., Rounaghi Gh. H., Arbab-Zavar M. H. Construction of a New Aluminum (III) Cation Selective Electrode Based on 12-Crown-4 as an Ionophore // J. Braz. Chem. Soc. 2015. Vol. 26, № 5. P. 963–969.

145. Al(III) Coated Wire Selective Electrode Based on 5-Bromo(salicylidene-2-aminothiophenol) Schiff Base as a New Ionophore / A. Shokrollahia [et al.] // Anal. Bioanal. Chem. Res. 2014. Vol. 1, № 1. P. 73–82.

146. Stuides on a Pb^{2+} -selective electrode with a macrocyclic liquid membrane. Potentiometric determination of Pb^{2+} ions / M. Isvoranu [et al.] // J. Serb. Chem. Soc. 2006. Vol. 71, № 12. P. 1345–1352.

147. Xin-Gui Li, Xiao-Li Ma, Mei-Rong Huang. Lead (II) ion-selective electrode based on polyaminoanthraquinone particles with intrinsic conductivity // Talanta. 2009. Vol. 78. P. 498–505.

148. Ardakani M. M., Sadeghi A., Salavati-Niasari M. Highly selective thiocyanate membrane electrode based on butane-2,3-dione bis(salicylhydrazonato) zinc (II) complex // Talanta. 2005. Vol. 66. P. 837–843.

149. A novel thiocyanate-selective electrode based on a zinc-phthalocyanine complex / W. J. Xu [et al.] // Anal. Bioanal. Chem. 2006. Vol. 385, № 5. P. 926–930.

150. Thiocyanate-selective PVC membrane electrodes based on Mn(II) complex of N,N'-bis-(4-phenylazosalicylidene) o-phenylene diamine as a neutral carrier / Zhi-Qiang Li [et al.] // Electrochim. Acta. 1999. Vol. 44, № 15. P. 2543–2548.

151. Thiocyanate-selective membrane electrode based on cobalt(III) Schiff base as a charge carrier / A. Shokrollahia [et al.] // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2008. Vol. 88, № 12. P. 841–856.

152. Zhang Yu., Muhammed M. Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions. VI. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Zn^{2+} at 298,15K // Hydrometallurgy. 2001. Vol. 88, № 3. P. 215–236.

153. Роева Н. Н., Ровинский Ф. Я., Кононов Э. Я. Специфические особенности поведения тяжелых металлов в различных природных средах // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51, № 4. С. 384–397.

154. Гулевич А. Л., Трофименко Е. Е. Анионообменная экстракция Со (II) из тиоцианатных сред // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2012. № 3. С. 15–18.

155. Гулевич А. Л., Горбачевич Г. И., Трофименко Е. Е. Анионообменная экстракция тиоцианатных комплексов металлов подгруппы цинка высшими ЧАС // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2013. № 3. С. 8–11.

156. Гулевич А. Л., Трофименко Е. Е. Анионообменная экстракция тиоцианатных комплексов Со (II) и Cd (II) высшими четвертичными аммониевыми солями // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2013. № 3. С. 36–40.

157. *Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Сорока Ж. С.* Применение кислотных красителей для определения констант анионообменных экстракционных равновесий // Журн. неорганической химии. 1978. Т. 23, № 6. С. 1628–1631.
158. *Рахманько Е. М., Гулевич А. Л., Старобинец Г. Л.* Метод определения констант анионообменной экстракции высокогидрофобных анионов солями четвертичных аммониевых оснований // Докл. АН БССР. 1980. Т. 24, № 11. С. 1015–1017.
159. *Сорока Ж. С., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л.* Экстракция иодистоводородной кислоты алифатическими аминами // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1975. № 1. С. 120–124.
160. *Помеленок Е. В.* Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на селективность ионообменной экстракции : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02. Минск, 2004.
161. *Боровский Е. С., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л.* Потенциометрическое определение золота в электролитах с применением ионоселективных электродов // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40, № 8. С. 1433–1437.
162. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М. : Мир, 1991.
163. *Yatsimirskii K. B.* Spectroscopic studies on coordination compounds formed in molten salts // Pure Appl. Chem. 1977. Vol. 49. P. 115–124.
164. *Харитонов Ю. Я., Цинцадзе Г. В., Цивадзе А. Ю.* Инфракрасные спектры поглощения гексароданидных комплексов цинка // Журн. неорганической химии. 1970. Т. 15, № 5. С. 1196–1202.
165. *Харитонов Ю. Я., Цинцадзе Г. В., Цивадзе А. Ю.* Инфракрасные спектры поглощения некоторых тетрароданидных комплексов цинка // Журн. неорганической химии. 1970. Т. 15, № 6. С. 1513–1517.
166. *Miller A. F., Wilkins H. C.* Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions // Anal. Chem. 1952. Vol. 24, № 8. P. 1253–1294.
167. *Jones Llewellyn H.* Infrared Spectrum and Structure of the Thiocyanate Ion // J. Chem. Phys. 1956. Vol. 25, № 5. P. 1069–1072.
168. *Пятницкий И. В.* Аналитическая химия кобальта. М. : Наука, 1965.
169. *Бабко А. К.* Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах (оптический метод). Киев : АН УССР, 1955.
170. *McKenna W., Korzbniewski C., Blackwood D., Pons S.* An infrared study of thiocyanate at the mercury electrode interface // Electrochim. Acta. 1988. Vol. 33, № 7. P. 1019–1022.
171. *Дей К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия. М. : Химия, 1976.
172. *Костромина Н. А., Кумок В. Н., Скорик Н. А.* Химия координационных соединений. М. : Высш. шк., 1990.
173. *Обметко А. А., Рахманько Е. М., Ломако В. Л.* Ионоселективный электрод для определения кобальта // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45, № 8. С. 1592–1596.

174. *Teixeira M. F. S., Zambon Pinto A., Fatibello-Filho O.* Ion-selective electrode for bismuth(III) in ethylenediaminetetraacetate medium // *Talanta*. 1997. Vol. 45. P. 249–255.
175. *Фялков Ю. Я.* Растворитель как средство управления химическим процессом. Л. : Химия, 1990.
176. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М. : Изд-во иностр. лит., 1963.
177. *Miezis A.* An infrared spectroscopic study on the thiocyanato complexes of nickel(II) in non-aqueous solutions // *Acta Chem. Scand. A*. 1974. Vol. 28. P. 407–414.
178. Роданидная функция цинкроданидного электрода / Е. М. Рахманько [и др.] // *Журн. аналит. химии*. 1995. Т. 50, № 2. С. 200–203.
179. *Рахманько Е. М., Голод Н. Д.* О пределах обнаружения жидкостных и пленочных ИСЭ на основе высших ЧАС // *Журн. аналит. химии*. 1995. Т. 50, № 10. С. 1074–1077.
180. *Fuoss R. M.* Ionic association. The equilibrium between ion pairs and free ions // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80. P. 5059–5061.
181. *Лященко А. К.* Структурные эффекты сольватации и строение водных растворов электролитов // *Журн. физич. химии*. 1992. Т. 66, № 1. С. 167–183.
182. *Рахманько Е. М., Ломако С. В., Ломако В. Л.* Хлоридная функция кадмийхлоридного электрода // *Журн. аналит. химии*. 2001. Т. 56, № 10. С. 1091–1096.
183. *Рахманько Е. М., Ломако С. В., Ломако В. Л.* Пленочный хлоридселективный электрод на основе трихлормеркуриата тринонилоктадециламмония // *Журн. аналит. химии*. 2000. Т. 55, № 4. С. 406–411.
184. Iodide, thiocyanate and perchlorate-selective liquid membrane electrodes based on tris(2,2',2''-salicylidene-imino)triethylamine-iron (III) / N. Aslan [et al.] // *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 2009. Vol. 25, № 1–2. P. 237–250.
185. *Рабинович В. А., Хавин З. Я.* Краткий химический справочник. СПб. : Химия, 1994.
186. Справочник химика : в VI т. / редкол.: Б. П. Никольский (гл. ред.) [и др.]. Л. : Химия, 1965–1968. Т. III / О. Н. Григоров [и др.]. 1965.
187. Краткий справочник по химии / под общ. ред. О. Д. Куриленко. Киев : Наукова думка, 1974.
188. *Яцимирский К. Б., Васильев В. П.* Константы нестойкости комплексных соединений. М. : АН СССР, 1959.
189. *Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я.* Кобальт и никель. М. : Наука, 1975.
190. *Мельчакова Н. В., Пешкова В. М.* Ассортимент реактивов на кобальт. М. : НИИ ТЭХИМ, 1970.
191. *Симоненко В. И., Кожухарь А. Н., Манахова М. Ю.* Фотометрическое определение кобальта в жаропрочных бронзах с β -нитрозо- α -нафтолом // *Зав. лаб.* 1986. Т. 52, № 11. С. 14–15.

192. Determination of sub-part-pertrillion amounts of cobalt by extraction and photoacoustic spectroscopy / K. Takehiko [et al.] // *Anal. Chem.* 1986. Vol. 58. P. 2275–2278.

193. Ueda K. The extraction spectrophotometric determination of cobalt (II) with 4-(2-thiazolylazo)resorcinol and zephiramin // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1979. Vol. 52, № 4. P. 1215–1216.

194. Gouzalet V, Sanchek M. S., Garsia Montelungo F. Equilibrios de complejacion y determination espectrofotometrica de cobalto ion 3-(2'-tiazolilazo-2, diaminobeceno y 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina // *Quim. Anal.* 1986. Vol. 5, № 3. P. 335–341.

195. Jorge J. P. R., Trujillo P., Arias J. J. Extraction-spectrophotometric determination of cobalt with 2-(1',3',4'-thiadiazolyl-2'-azo)-4-methylphenol // *Chem. acta turc.* 1989. Vol. 17, № 3. P. 329–338.

196. Synthesis and chromogenic properties of water-soluble substituted 2-pyridyl-3'-sulphophenylmethanone 2-pyridylhydrazones and spectrophotometric and analogue derivative spectrophotometric determination of trace amounts of cobalt with 2-pyridyl-3'-sulphophenylmethanone 2-(5-nitro)pyridylhydrazone / T. Odashima [et al.] // *Analyst.* 1986. № 12. P. 1383–1388.

197. Garcia S. F., Lopez M. H. Photometric determination of cobalt by means of photochemically generated anti-2-furaldehyde 2-pyridylhydrazone // *Talanta.* 1985. Vol. 32, № 10. P. 967–972.

198. Reddy K. H., Reddy D. V. Spectrophotometric determination of cobalt (II) using cyclohexane 1,3-dionebisthiosemicarbazone monohydrochloride: studies on cobalt complex // *Chim. acta turc.* 1985. Vol. 13, № 1. P. 77–84.

199. Salinas F., Jimenez Sanchez J. C., Lemus Gallego J. M. Spectrophotometric determination of cobalt with 2-oximinodimedone dithiosemicarbazone // *Ann. Chim. (Ital.).* 1986. Vol. 76, № 7–8. P. 301–305.

200. Murthy G. V. R., Reddy T. S. Direct spectrophotometric determination of cobalt with 2'-hydroxyacetophenone thiosemicarbazone // *Chim. acta turc.* 1989. Vol. 17, № 2. P. 189–194.

201. Bermijo – Barrera A., Bermejo – Barrera P., Martinez F. B. Simultaneous determination of copper and cobalt with EDTA using derivative spectrophotometry // *Analyst.* 1985. Vol. 110, № 11. P. 1313–1315.

202. Живописцев В. П., Селезнева Е. А. Аналитическая химия цинка. М. : Наука, 1975.

203. Koupparis M. A., Anagnostopoulou P. I. Automated flow injection spectrophotometric determination of zinc using zincon: application to analysis of waters, alloys and insulin formulations // *Analyst.* 1986. Vol. 111, № 11. P. 1311–1315.

204. Some observations on the spectrophotometric determination of zinc with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, diphenylguanidine and cetyltrimethylammonium bromide in chloroform / J. Galban [et al.] // *Microchem. J.* 1989. Vol. 40, № 1. P. 94–102.

205. Дедков Ю. М., Кельина С. Ю., Мащенко В. В. о,о'-Оксиаминоазо-соединения как фотометрические реагенты на цинк // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46, вып. 5. С. 853–857.

206. Лосев С. С. Влияние различных факторов на количественное определение Co^{2+} методом твердофазной спектрофотометрии с применением диа-томида // Методы и объекты хим. анализа. 2011. Т. 6, № 3. С. 164–168.

207. Твердофазно-спектрофотометричне визначення нікелю та цінку іммобілізованим дитизоном / О. А. Запорожець [и др.] // Методы и объекты хим. анализа. 2007. Т. 2, № 1. С. 62–69.

208. Дедков Ю. М., Кельина С. Ю., Мащенко В. В. о,о'-Оксиаминоазо-соединения как фотометрические реагенты на кобальт // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46, вып. 5. С. 858–862.

209. Максимова И. М., Моросанова Е. И. Сорбция кобальта (II) на гидрофобном силикагеле Si_6 , модифицированном 1-нитрозо-2-нафтолом, и ее использование для одновременного определения кобальта (II) и никеля (II) в системах проточного анализа // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49, № 6. С. 602–606.

210. Брыкина Г. Д., Марченко Д. Ю., Шпигун О. А. Твердофазная спектрофотометрия // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50, № 5. С. 484–491.

211. Чмиленко Ф. А., Сидорова Л. П., Мирошниченко А. В. Ускоренный контроль содержания микроэлементов в продуктах растительного и животного происхождения // Экологія та ноосферологія. 2003. Т. 14, № 3–4. С. 79–86.

212. Nagarjuna D., Vasudeva K., Hussain K. Simple and sensitive spectrophotometric determination of Zn (II) in Biological and Pharmaceutical samples with 2-Benzoylpyridine thiosemicarbazone(BPT) // J. Chem. Pharm. Res. 2011. Vol. 3, № 3. P. 205–213.

213. Simultaneous Derivative Spectrophotometric Determination of Zinc and Cadmium with 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol in the Presence of Cetylpyridinium Chloride / N. K. Agnihotri [et al.] // Anal. Sci. 2004. Vol. 20, № 6. P. 955–959.

214. Скурихин И. М., Нечаев А. П. Все о пище с точки зрения химика: справ. издание. М. : Высш. шк., 1991.

215. Сопоставление результатов определения меди и цинка в пищевых продуктах методом атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектрометрии / О. И. Юрченко [и др.] // Віс. Харків. нац. ун-ту. Хімія. 2010. № 932. Вип. 19(42). С. 234–238.

216. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. М. : Глобус, 1998.

217. Gibson R. S. Content and bioavailability of trace elements in vegetarian diets // Am. J. Clin. Nutr. 1994. Vol. 59, № 8. P. 1223–1232.

218. Comparison of the dietary cobalt intake in three different Australian diets / B. Hokin [et al.] // Asia Pac. J. Clin. Nutr. 2004. Vol. 13, № 3. P. 289–291.

219. *Хомиц В. С., Кухарчик Т. И., Какарека С. В.* Цинк в почвах городов Белоруссии // Почвоведение. 2004. № 4. С. 430–440.
220. *Позняк С. С.* Содержание тяжелых металлов в растительности агрофитоценозов в зоне воздействия крупных промышленных центров // Эколог. вестн. 2010. Т. 13, № 3. С. 5–14.
221. *Беспамятнов Г. П., Кротов Ю. А.* Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Л. : Химия, 1985.
222. Гигиенические требования качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов: СанПиН 11–63 Респ. Беларусь 98. Минск, 2005.
223. *Харитонов Ю. Я., Джабаров Д. Н., Григорьева В. Ю.* Аналитическая химия. Количественный анализ. Физико-химические методы анализа: практикум. М. : ГЕОТАР-Медиа, 2012.
224. Способ переработки цинксодержащих отходов вязкого производства: пат. 14186 Респ. Беларусь, МПК D 01F 13/00 / В. В. Ясинецкий, Ю. В. Матвейчук ; заявитель Мог. гос. ун-т продовол. № а 20090927 ; заявл. 25.06.09 ; опубл. 30.04.11 // Афіц. бюл. 2011. № 2. С. 107.
225. *Матвейчук Ю. В., Оботуров А. В., Ясинецкий В. В.* Регенерация цинка из отходов вязкого производства кислотнo-основным методом // Хим. волокна. 2011. № 3. С. 53–56.
226. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения токсичных элементов: ГОСТ 26929-94. Введ. 21.02.1995. М. : Изд-во стандартов, 1994.
227. *Орлов Д. С.* Химия почв. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1985.
228. *Аринушкина Е. В.* Руководство по химическому анализу почв. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1970.
229. *Марцинкевич Г. И., Шкарубо А. Д., Усова И. П.* Оценка загрязнения почвенного покрова г. Могилева тяжелыми металлами // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2005. № 1. С. 86–91.
230. Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов. № 5061-89 МЗ СССР. М. : Изд-во стандартов, 1990 г.
231. *Архангельский В. И., Мельниченко П. И.* Гигиена. Compendium. М. : ГЕОТАР-Медиа, 2012.
232. *Манторова Г. Ф.* Тяжелые металлы в почве и растительной продукции в условиях техногенного загрязнения // АГРО XXI. 2010. № 1–3. С. 52–54.
233. Способ прямого потенциометрического определения роданид-ионов плeночным тетрароданоцинкат-селективным электродом на фоне хлорида цинка : пат. 20216 Респ. Беларусь, МПК G 01N 27/333 / Е. М. Рахманько, Ю. В. Матвейчук, Л. С. Станишевский ; дата публ.: 30.06.2013 // Афіц. бюл. 2016. Т. 111, № 4. С. 156.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Список условных сокращений	8

Глава 1. КРАТКИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ ЭКСТРАКЦИИ РОДАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ И ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К КАТИОНАМ МЕТАЛЛОВ И РОДАНИД-ИОНАМ

1.1. Экстракция роданидных комплексов металлов индивидуальными органическими растворителями и их смесями	9
1.2. Экстракция роданидных комплексов металлов солями аминов	17
1.3. Влияние природы растворителя на экстракцию ацидокомплексов металлов солями четвертичных аммониевых оснований	22
1.4. Влияние природы катиона анионообменника на обменно-экстракционное сродство анионов	25
1.5. Ионоселективные электроды, обратимые к катионам металлов и роданид-ионам	29

Глава 2. АНИОНООБМЕННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ РОДАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ВЫСШИМИ ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЕВЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

2.1. Получение рабочих форм экстрагентов и выбор условий определения констант ионообменных равновесий	34
2.2. Состав экстрагируемых роданидных комплексов солями четвертичных аммониевых оснований	36
2.3. Методика определения констант анионообменных экстракционных равновесий методом промежуточного обмена	39
2.4. Влияние концентрации роданид-ионов и экстрагента, природы четвертичной аммониевой соли на условные константы обмена	47
2.5. Влияние природы металла на экстрагируемость роданидных комплексов солями четвертичных аммониевых оснований	56
2.6. Влияние природы органического растворителя на величины констант обмена	60
2.7. ИК-спектроскопическое исследование водных растворов роданидов d-металлов	70

Глава 3. РОДАНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ В ИОНОМЕТРИИ

3.1. Четвертичные аммониевые соли и их применение в ионометрии	76
3.2. Ионоселективные электроды на основе четвертичных аммониевых солей, обратимые к роданидным комплексам цинка, кобальта, и их аналитические характеристики	77
3.2.1. Молекулярная экстракция роданидов цинка и кобальта пластификаторами мембран.....	83
3.2.2. Математическое описание и причины появления нижнего предела обнаружения электродов, обратимых к роданидным комплексам металлов	88
3.2.3. Влияние природы пластификатора, концентрации фона, длины радикалов четвертичных аммониевых солей на нижний предел обнаружения цинк- и кобальтроданидных электродов.....	93
3.2.4. Селективность цинк- и кобальтроданидных электродов	98

Глава 4. ЛИГАНДНАЯ ФУНКЦИЯ ЦИНК- И КОБАЛЬТРОДАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

4.1. Механизм появления и математическое описание лигандной функции цинк- и кобальтроданидных электродов.....	108
4.2. Лигандная функция цинк- и кобальтроданидных электродов.....	114
4.3. Селективность цинк- и кобальтроданидных электродов к роданид-ионам	117

Глава 5. ПРИМЕНЕНИЕ АНИОНООБМЕННОЙ ЭКСТРАКЦИИ КОБАЛЬТА И ЦИНКА ДЛЯ ИХ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТАХ

5.1. Прикладное значение экстракции кобальта и цинка.....	128
5.1.1. Экстракционно-фотометрические методы определения кобальта...	128
5.1.2. Экстракционно-фотометрические методы определения цинка	132
5.2. Экстракционно-фотометрический способ определения цинка.....	134
5.2.1. Определение содержания цинка в модельных растворах	134
5.2.2. Определение содержания цинка в почве.....	136
5.2.3. Определение содержания цинка в воде.....	136
5.3. Экстракционно-фотометрический способ определения кобальта	137
5.3.1. Определение содержания кобальта в модельных растворах.....	137
5.3.2. Определение содержания кобальта в сплавах на железной основе марки Н29К18	139

Г л а в а 6. ПРИМЕНЕНИЕ ЦИНК- И КОБАЛЬТРОДАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В АНАЛИЗЕ РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ

6.1. Определение содержания цинка и кобальта в отходах химических производств методом градуировочного графика	142
6.2 .Определение содержания цинка и кобальта в водных объектах методом градуировочного графика	144
6.3. Определение содержания цинка и кобальта в молоке методом градуировочного графика	144
6.4. Определение содержания цинка и кобальта в почве и пищевых продуктах методом стандартных добавок	145
6.5. Определение содержания роданид-ионов в технологических растворах методом градуировочного графика	150
Заключение	151
Библиографические ссылки	153

Научное издание

Рахманько Евгений Михайлович
Матвейчук Юлия Владимировна
Качанович Ирина Викторовна

**РОДАНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
МЕТАЛЛОВ В ЭКСТРАКЦИИ
И ИОНОМЕТРИИ**

Ответственный за выпуск *Е. А. Логвинович*
Художник обложки *Т. Ю. Таран*
Технический редактор *Т. К. Раманович*
Компьютерная верстка *Н. И. Бондарчик*
Корректор *Е. И. Бондаренко*

Подписано в печать 10.04.2017. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 10,0. Уч.-изд. л. 10,2.
Тираж 100 экз. Заказ 170.

Белорусский государственный университет.
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/270 от 03.04.2014.
Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.

Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 2/63 от 19.03.2014.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.