На правах рукописи

МАТВЕЙЧУК ЮЛИЯ ВЛАДИМИРОВНА

УПРАВЛЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К ДВУХЗАРЯДНЫМ АНИОНАМ, НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕРИЧЕСКОЙ ДОСТУПНОСТЬЮ ОБМЕННОГО ЦЕНТРА

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Нижний Новгород – 2021

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета Белорусского государственного университета (г. Минск).

Научный консультант: **Рахманько Евгений Михайлович**
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой аналитической химии
Белорусского государственного университета

Официальные оппоненты: **Кирсанов Дмитрий Олегович,**
доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии
Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Казанцев Олег Анатольевич, д.х.н., профессор, заместитель директора по научной работе, заведующий кафедрой «Химические и пищевые технологии» Дзержинского политехнического института (филиал) НГТУ им. Р.Е. Алексеева

Кучменко Татьяна Анатольевна, д.х.н., профессор, профессор РАН, заведующий кафедрой физической и аналитической химии
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

Ведущая организация: Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского

Защита диссертации состоится «23» сентября 2021 г. в **10:00** на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке на сайте http://diss.unn.ru/1080 в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Автореферат разослан «_____»___________________2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Буланов Е.Н.
кандидат химических наук

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Перспективным направлением развития ионометрии является синтез новых электродоактивных веществ, и, как следствие, улучшение селективности и чувствительности сенсоров. Основным измерительным компонентом пленочного ионоселективного электрода (ИСЭ) является мембрана, состоящая из поливинилхлоридной матрицы, ионообменного вещества, пластификатора и в ряде случаев сольватирующей добавки.

В период 2010–2018 гг. (рис. 1) на кафедре аналитической и органической химии Белорусского государственного университета был осуществлен направленный синтез новых четвертичных аммониевых солей (ЧАС) с различной стерической доступностью обменного центра: бромидов 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтриоктадециламмония (ТОД), 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтрицетиламмония (ТЦ), 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтрилауриламмония (ТЛ), хлоридов 4-(3,4-дицетоксифенил)бутилтриметиламмония (ДЦФБТМ), 5(1,2,3-тридодецилокси)бензилдиоксиэтилтриметиламмония ((оксиэтил)$_2$ТМ), 5(1,2,3-тридодецилокси)бензилтриоксиэтилтриметиламмония ((оксиэтил)$_3$ТМ), 5(1,2,3-тридодецилокси)бензилтетраоксиэтилтриметиламмония ((оксиэтил)$_4$ТМ), бромидов 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтрибутиламмония (ТБ) и 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтриэтиламмония (ТЭ), появление которых открывает возможности уменьшения предела обнаружения (ПО, нижней границы определяемых концентраций) и повышения селективности ИСЭ, что потребовало дополнительных экспериментальных исследований.

Использование широкого круга анионообменников обусловлено тем, что ЧАС со стерически затрудненным обменным центром зарекомендовали себя как селективные ионофоры по отношению к большим по размеру ионам ($Co(NCS)_4^{2-}$, $Zn(NCS)_4^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, радиус около 0,3 нм), тогда как ЧАС со стерически доступным обменным центром – ионофоры для изготовления мембран ИСЭ, обратимых к небольшим по размеру анионам (SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, CO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, SeO_3^{2-}, радиус около 0,2 нм).

Исследования по совершенствованию $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и разработке нового $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ на основе ЧАС начаты автором еще при работе над кандидатской диссертацией «Ионоселективные электроды для определения цинка и кобальта» (2013 год). В докторской диссертации уделяется большее внимание новым результатам по экспериментальному и теоретическому обоснованию взаимосвязи между способом координации ионов SCN^- с катионами *d*-металлов и селективностью $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ, а также изучению их лигандной функции.

Критерием оценки стерической доступности ЧАС может выступать параметр ближайшего подхода a (Å), являющийся аддитивной функцией эффективных радиусов ассоциирующих ионов. Однако для катионов ЧАС с длинноцепочечными заместителями их эффективный радиус оказывается меньше геометрического из-за проникновения анионов между алкильными цепями и, начиная с бутила, практически не зависит от длины заместителя.

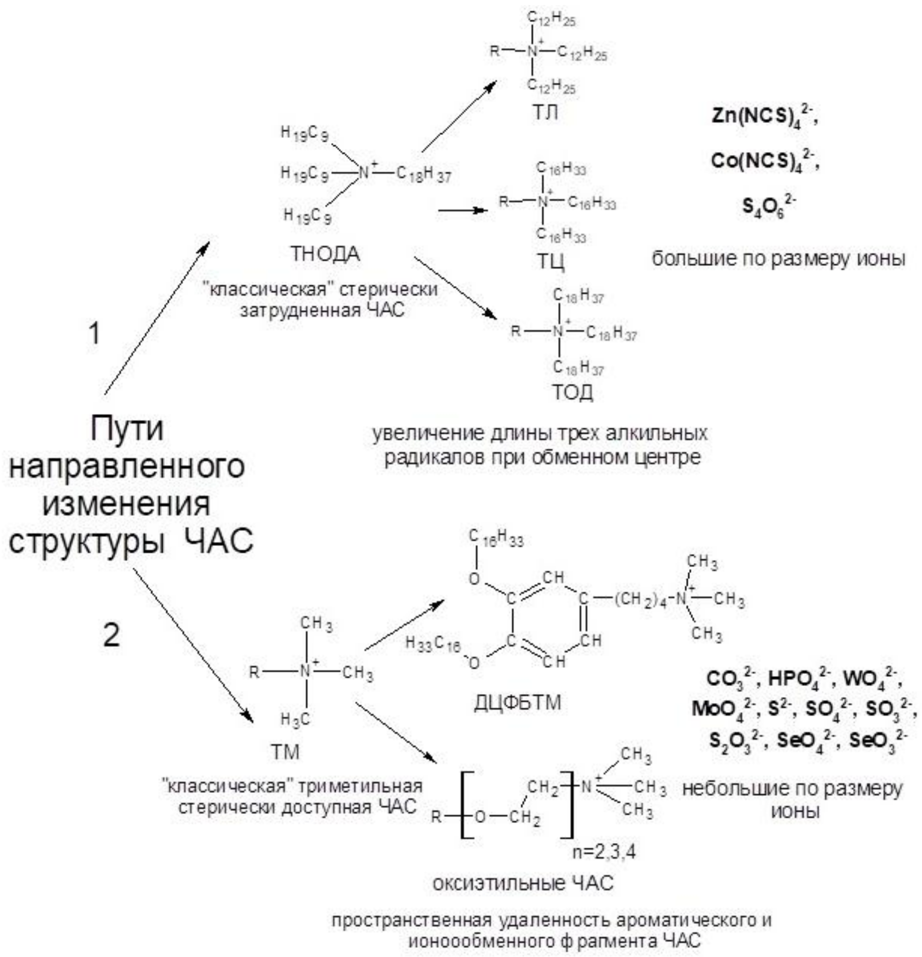


Рис. 1. Пути направленного изменения структуры ЧАС и применения их для разработки ИСЭ, обратимых к различным по размеру и природе двухзарядным неорганическим анионам (R-3,4,5-*трис*(додецилокси)бензил-радикал, ТНОДА - иодид тринонилокдадециламмония)

Несмотря на это, в диссертации экспериментально доказано влияние длины углеводородных радикалов при обменном центре ЧАС на улучшение селективности и предела обнаружения, выходящее за рамки теории Фуосса, особенно при переходе от бутильного (C_4H_8-) к октадецильному ($C_{18}H_{35}$-) радикалу для $Zn(NCS)_4^{2-}$- и $Co(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов.

Для ИСЭ, обратимых к SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, CO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, SeO_3^{2-}, успешность применения в качестве анионообменников (оксиэтил)$_n$ТМ (n=2–4) или ДЦФБТМ, связано с повышенной стерической доступностью их обменного центра за счет зигзагообразной конформации оксиэтильного или бутиленового спейсеров, отдаляющих ароматический фрагмент и четвертичный атом азота, что особенно важно для мембран, содержащих нейтральный переносчик.

При введении в мембраны электродов гептилового эфира *п*-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ *п*-ТФАБК) эффект стерической доступности обменного центра заметно нивелирован, но сохраняется, что можно объяснить таким же зарядом сольвата, как и самого аниона и, следовательно, проявлением обнаруженного эффекта, что не согласуется с теорией Фуосса.

В работе впервые применен не имеющий аналогов мембранный материал – поливинилхлорид, модифицированный *n*-трифторацетилбензоатными фрагментами (ТФАБ-ПВХ), что позволило предотвратить негативные изменения, связанные с гидратацией ГЭ *n*-ТФАБК и, как следствие, существенно увеличить время жизни ИСЭ, поскольку иммобилизация ионофоров на полимерной матрице является одним из путей его увеличения.

Также уделено внимание систематическому изучению влияния природы пластификатора (дибутилфталат (ДБФ), дидецилфталат (ДДФ), *о*-нитрофенилдециловый эфир (*о*-НФДЭ), 1-бромнафталин (1-БН), *бис*(этилгексил)себацинат (БЭГС)), различающихся по диэлектрической проницаемости (от 5–6 до 24 единиц), на селективность и ПО для всех электродов. Впервые выполнено исследование, связанное с изучением влияния не только стерической доступности обменного центра ЧАС на аналитические характеристики электродов, но и размера двухзарядного аниона (ряд $S_4O_6^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, S^{2-}).

Исходя из вышесказанного работа посвящена **решению крупной научной задачи**, а именно концептуальному развитию управления селективностью и чувствительностью ИСЭ, обратимых к двухзарядным анионам различной природы, главным образом, через направленное варьирование стерической доступностью обменного центра ЧАС, а также посредством оптимизации состава мембран по пластификатору и сольватирующей добавке.

Несмотря на то, что эта проблематика уже поднималась на кафедре аналитической химии Белорусского государственного университета в данной работе были предложены новые пути улучшения стерической доступности обменного центра и направленно синтезированы новые стерически доступные и стерически затрудненные ЧАС (рис.1.). Кроме того, большая часть исследований в данной работе посвящена разработке ИСЭ, обратимых к гидрофильным двухзарядным анионам, в частности, к молибдат-, вольфрамат-, гидрофосфат-, сульфит- и др. ионам, что является достаточно сложной задачей. Следует отметить, что к настоящему времени практически нет разработок пленочных селенат-, вольфрамат-, тетратионат-, тиосульфат-, сульфит-СЭ.

Связь работы с научными программами и темами. Тема диссертационной работы соответствует приоритетному направлению научных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 гг., утвержденному Постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12 марта 2015 г. №190 «2. Химический синтез и продукты».

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами НИР на кафедре аналитической химии химического факультета Белорусского государственного университета в рамках государственных программ научных исследований (ГПНИ):

1. ГПНИ «Химические технологии и материалы» (2011–2015 гг.), задание 1.16. «Синтез новых высших четвертичных аммониевых солей и аминов и других ионообменников с различной стерической доступностью

анионообменного центра и исследование их экстракционных свойств с целью создания новых ионоселективных электродов и других аналитических систем» (2011–2013 гг., № госрегистрации 20114791);

2. ГПНИ «Химические технологии и материалы, природно-ресурсный потенциал», подпрограмма «Химфармсинтез» (2011–2015 гг.), задания 4.24 «Получение новых четвертичных аммонийных солей и других соединений и создание на их основе реагентов для клинической диагностики» (2014–2015 гг., № госрегистрации 20142899);

3. ГПНИ «Химические технологии и материалы», подпрограмма «Новые химические технологии и продукты» (2016–2020 гг.), задание 1.14 «Синтез и очистка ионофоров и экстрагентов с целью создания ионселективных электродов и аналитико-диагностических систем» (2016–2018 гг., № госрегистрации 20161631 от 18.05.2016);

4. ГПНИ «Химические технологии и материалы», подпрограмма «Новые химические технологии и продукты» (2016–2020 гг.), задание 1.46 «Исследование влияния стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на анионообменную экстракцию тиоцианатных комплексов *d*- и *f*-металлов с целью изготовления ионоселективных электродов, обладающих лигандной функцией, и разработка методик потенциометрического и экстракционно-фотометрического определения *d*-металлов, тиоцианат-ионов и других аналитико-диагностических систем для гематологических исследований» (2019–2020 гг., № госрегистрации 20190746 от 19.04.2019).

Цель работы – разработка ионоселективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей с различной стерической доступностью обменного центра, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам, и установление закономерностей влияния компонентов мембран на их аналитические характеристики.

Задачи:

1. усовершенствовать методику очистки четвертичных аммониевых солей с использованием экстракционных систем алифатический углеводород-полярный растворитель или их смесь и расширить ее применение на всю группу исследуемых ионообменников, а также синтезировать материал, сочетающий функции полимерной матрицы и нейтрального переносчика, – поливинилхлорид, модифицированный *n*-трифторацетилбензоатными фрагментами;

2. исследовать влияние стерической доступности обменного центра четвертичных аммониевых солей, пространственной удаленности ароматического и обменного фрагментов и природы пластификатора на аналитические характеристики ионоселективных электродов, обратимых к ионам SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, S^{2-}, CO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, SeO_3^{2-}, $Zn(NCS)_4^{2-}$, $Co(NCS)_4^{2-}$ в отсутствие в составе мембран нейтрального переносчика, так и при его введении;

3. дать объяснение влияния стерической доступности обменного центра

четвертичных аммониевых солей на селективность электродов при переходе к более стерически затрудненным ионообменникам, чем бромид 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтрибутиламмония, или более стерически доступным ионообменникам, чем бромид 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтриметиламмония;

4. исследовать взаимосвязь между способом координации ионов SCN^- с катионами *d*-металлов и селективностью $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ, $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ;

5. ионометрически изучить влияние размера двухзарядного серосодержащего аниона (S^{2-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$), с одной стороны, и стерической доступности обменного центра ЧАС, с другой стороны, на селективность соответствующих электродов и предел обнаружения как при введении в состав мембран нейтрального переносчика, так и в его отсутствие;

6. разработать методики определения различных ионов методом прямой потенциометрии.

Объект исследования – новые высшие ЧАС с различной стерической доступностью четвертичного атома азота, пространственной удаленностью ароматического и обменного фрагментов, поливинилхлорид, модифицированный *n*-трифторацетилбензоатными фрагментами, и электроды на их основе, обратимые к SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, S^{2-}, CO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, SeO_3^{2-}, которые пластифицированы ДБФ, ДДФ, *о*-НФДЭ, 1-БН, БЭГС, как содержащие, так и не содержащие в составе мембран ГЭ *n*-ТФАБК. Пищевые продукты, овощи, минеральная вода, почва и др. выбраны в качестве объектов для отработки методик практического применения разработанных ИСЭ.

Предмет исследования – влияние экранирования обменного центра в высших ЧАС и пространственной удаленности ароматического и обменного фрагментов, природы пластификатора мембран, а также нейтрального переносчика – гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты (для SO_4^{2-}-, SO_3^{2-}-, $S_2O_3^{2-}$-, $S_4O_6^{2-}$-, S^{2-}-, CO_3^{2-}-, MoO_4^{2-}-, WO_4^{2-}-, HPO_4^{2-}-, SeO_4^{2-}-, SeO_3^{2-}-СЭ) и способа координации SCN^- с ионами Co^{2+} и Zn^{2+} (для $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ) на аналитические характеристики соответствующих электродов.

Научная новизна работы

1. Формирование новых подходов по направленному изменению структуры ЧАС позволило синтезировать 11 ионообменников с существенно различающейся стерической доступностью обменного центра. Показано их применение для разработки ИСЭ, обратимых к различным по природе и размеру анионам ($Zn(NCS)_4^{2-}$, $Co(NCS)_4^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, CO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, SeO_3^{2-});

2. Установление закономерностей влияния длины трех алкильных радикалов при обменном центре ЧАС на аналитические характеристики ИСЭ, обратимых к большим по размеру ионам при переходе от метильного к октадецильному радикалу, а также изучение влияния пространственной

удаленности ароматического и обменного фрагментов в триметильной ЧАС, достигнутой путем введения в структуру ионообменников бутиленового или оксиэтильных спейсеров, позволило разработать соответствующие ИСЭ с высокой селективностью и чувствительностью к ионам различного размера и природы ($Zn(NCS)_4^{2-}$, $Co(NCS)_4^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, CO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, SeO_3^{2-}) в отсутствие в мембранах гептилового эфира *n*-ТФАБК и при его введении;

3. Получен новый мембранный материал − поливинилхлорид, модифицированный *n*-трифторацетилбензоатными фрагментами, который позволил существенно увеличить время жизни электродов. Получен патент 22916 Республики Беларусь «Способ получения химически модифицированного поливинилхлорида с трифторацетилбензоатными группами»;

4. Впервые изучено влияние размера двухзарядного иона на предел обнаружения и $\lg K^{Pot}(i, j)$ в ряду ионов $S_4O_6^{2-} – S_2O_3^{2-} – SO_4^{2-} \approx SO_3^{2-} – S^{2-}$ в отсутствие в мембранах гептилового эфира *n*-ТФАБК и при его введении;

5. Оптимизирован состав мембран электродов по пластификатору, что согласуется с теорией Фуосса для всех ИСЭ за исключением CO_3^{2-}-СЭ и HPO_4^{2-}-СЭ, что позволило уменьшить предел обнаружения и $\lg K^{Pot}(i, j)$ до 1 порядка;

6. Установлена взаимосвязь между способом координации ионов SCN^- с катионами *d*-металлов и селективностью электродов, обратимых к $Zn(NCS)_4^{2-}$ и $Co(NCS)_4^{2-}$, что позволило путем варьирования фоновой концентрацией лигандов определять цинк и кобальт при совместном присутствии. Изучена лигандная функция для $Zn(NCS)_4^{2-}$- и $Co(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов как в отсутствие в растворе Zn^{2+} и Co^{2+}, так и в их присутствии, что позволило достичь антигофмейстеровской селективности к тиоцианат-ионам в присутствии перхлоратов и наклона лигандной функции в 120-125 мВ. Получен патент 20216 Республики Беларусь «Способ прямого потенциометрического определения роданид-ионов пленочным тетрароданоцинкат-селективным электродом на фоне хлорида цинка».

Положения, выносимые на защиту:

1. закономерность влияния длины трех алкильных радикалов при обменном центре ЧАС на аналитические характеристики ИСЭ, обратимых к большим по размеру ионам $Zn(NCS)_4^{2-}$, $Co(NCS)_4^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$: в ряду радикалов $CH_3–C_2H_5–C_4H_8–C_9H_{18}–C_{12}H_{23}–C_{16}H_{31}–C_{18}H_{35}$ происходит уменьшение пределов обнаружения и улучшение селективности;

2. закономерность влияния пространственной удаленности ароматического и обменного фрагментов в триметильной ЧАС, достигнутой путем введения в структуру ионообменников бутиленового или оксиэтильных спейсеров, на селективность и предел обнаружения для ИСЭ, обратимых к небольшим по размеру гидрофильным ионам SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, CO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, SeO_3^{2-} в отсутствие в мембранах гептилового эфира *n*-ТФАБ и при его введении;

3. взаимосвязь между размером двухзарядного иона, с одной стороны, и

стерической доступностью обменного центра, пространственной удаленностью ароматического и обменного фрагментов, с другой стороны, на уменьшение предела обнаружения и увеличение селективности к мешающим хлорид-, бромид-, нитрат-ионам в ряду $S_2O_3^{2-} – SO_4^{2-} \approx SO_3^{2-} – S^{2-}$;

4. результаты оптимизации состава мембран электродов по пластификатору, согласующиеся в основном с теорией Фуосса, а для CO_3^{2-}-СЭ и HPO_4^{2-}-СЭ с теорией Борна, что позволило уменьшить предел обнаружения и $\lg K^{Pot}(i,\ j)$ до 1 порядка, а также результаты по применению нового мембранного материала – поливинилхлорида, модифицированного *n*-трифторацетилбензоатными фрагментами, для существенного увеличения времени жизни электродов;

5. обоснование взаимосвязи между способом координации ионов SCN^- с катионами *d*-металлов и селективностью электродов, обратимых к $Zn(NCS)_4^{2-}$ и $Co(NCS)_4^{2-}$, а также результаты по изучению лигандной функции для $Zn(NCS)_4^{2-}$- и $Co(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов особенно при создании фоновой концентрации ионов Zn^{2+} или Co^{2+} 1,0 моль/л и более, что проявилось в достижении наклона тиоцианатной функции 120–125 мВ, и, главное, антигофмейстеровской селективности в присутствии мешающих перхлорат-ионов.

Личный вклад соискателя. Вклад автора диссертационной работы заключается в проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации результатов, формулировке основных выводов, подготовке публикаций и описании изобретений, руководстве и выполнении ГПНИ, хозяйственного договора, проведении опытно-промышленных и лабораторных испытаний методик и их использовании в учебном процессе. Обсуждение методологии исследований, постановка цели и задач работы, обсуждение результатов проводились совместно с научным консультантом д.х.н., проф. Рахманько Е.М. В диссертационной работе содержатся результаты некоторых исследований, выполненные соискателем совместно с к.х.н., доц. кафедры химии Могилевского государственного университета продовольствия Ясинецким В.В. Синтез ЧАС выполнялся д.х.н., проф. кафедры органической химии БГУ Станишевским Л.С. и к.х.н., доц., вед.н.с. НИЛ химико-аналитических систем кафедры аналитической химии БГУ Окаевым Е.Б., за что автор выражает им особую признательность. Физико-химические методы исследования (ЯМР ^{1}Н и ИК-спектрометрия, термический анализ, хромато-масс-спектрометрия, атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектрометрия и др.) выполнены д.х.н., зав. лаб. физико-химических методов исследований ИБОХ НАН Б Барановским А.В., к.х.н., доц. Гринюком Е.В., инженером ресурсного центра УО «Могилевский государственный университет им. А.А. Кулешова» Максе Л.П., ст. преп. Юрченко Р.А., к.т.н., начальником ЦИЛ ОАО «Могилевхимволокно» Можейко Ю.М., к.т.н., доц., зав. пищевой аналитической лабораторией Могилевского государственного университета продовольствия Микулинич М.Л. и сотрудниками НИИ ФХП БГУ Панько Л.И., Скроцкой К.В., Тучковским Г.К.

Достоверность результатов обеспечивалась сравнением их с результатами, полученными с использованием современных физико-химических методов (атомно-эмиссионная, атомно-абсорбционная спектрометрия, ИК-, видима, УФ-спектрометрия, капиллярный электрофорез, электронная микроскопия) или химических – титриметрия и гравиметрия и согласованностью между собой, а также с лабораторными и опытно-промышленными испытаниями. Полученные автором результаты сравнивались с данными, опубликованными в профильных журналах стран СНГ и международных журналах, индексируемых в Scopus или Web of Science.

Апробация результатов диссертации. Результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на VIII, X, XI Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)» (г. Иваново, Россия, 2013 г., 2015 г., 2017 г.); на Третьей, Четвертой, Пятой, Шестой Республиканской конференции по аналитической химии с международным участием «Аналитика РБ – 2013», «Аналитика РБ – 2015», «Аналитика РБ – 2017», «Аналитика РБ – 2018» (г. Минск, Беларусь); 7th International Conference on Chemistry and Chemical Education «Sviridov Readings 2015» (Minsk, Belarus); Международной научно-практической конференции «Химия и экология-2015» (г. Салават, Россия); XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» (г. Иваново, Россия, 2015 г.); X Всероссийской конференции с международным участием «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (г. Барнаул, Россия, 2016 г.); III Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов» (г. Новосибирск, Россия, 2017 г.); Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии-2019» (г. Минск, Беларусь).

Опубликованность результатов диссертации. По теме диссертации опубликовано 2 монографии, 1 статья в коллективной монографии, 37 статей в рецензируемых научных журналах (25 из них индексируются в Scopus и/или Web of Science), 18 статей в сборниках научных статей конференций, 4 материала конференции, 12 тезисов докладов. Получены 2 патента.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, 6 глав, заключения, библиографического списка и приложений. Полный объем диссертации составляет 317 страниц. Работа содержит 75 рис., 85 табл. и 8 приложений. Список литературы включает 308 наименований, в том числе публикаций автора – 76.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе «Аналитический обзор литературы «Четвертичные аммониевые соли и их применение в разработке ионоселективных электродов» приведен обзор отечественных и зарубежных литературных источников, касающихся разработки пленочных ИСЭ, обратимых к Zn^{2+}, Co^{2+} и ряду двухзарядных анионов (SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, S^{2-}, CO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, SeO_3^{2-}). В виде справочных таблиц приведены аналитические характеристики разработанных электродов. Отмечены основные недостатки разработанных сенсоров. Также кратко изложены основные, главным образом, физико-химические методы количественного определения Zn^{2+}, Co^{2+} и указанных выше анионов. На основании обзора литературных источников сформулирована цель работы, задачи, предмет и объект исследования.

Во второй главе «Методологические аспекты исследования» перечислены используемые реактивы, приборы и оборудование, описаны методики определения аналитических характеристик ИСЭ и др. Наибольшее внимание уделено описанию методик экстракционно-фотометрического (с помощью пикрата натрия) и титриметрического определения основного вещества (с помощью нитрата серебра) в высших ЧАС и, главное, их очистке от примесей аминного характера и неэлектролитов в системе гексан-ацетонитрил-изопропиловый спирт, т.к. чистота ЧАС – это основное условие их эффективного применения. Описаны методики очистки пикриновой кислоты от динитрофенолов, изучения гидратации ТФАФ и его производных спектрометрическим и хроматографическим методами, изучения аналитических характеристик ИСЭ и др.

Физико-химические исследования проводились с использованием следующих методов анализа и приборов: потенциометрии (иономер лабораторный цифровой И-160 или И-160.1МП, Беларусь); атомно-абсорбционной спектрометрии (спектрометр VARIAN AA 240 FS, США); атомно-эмиссионной спектрометрии (спектрометр АЭМС, Россия); ИК-спектрометрии (спектрометр ИнфраЛЮМ ФТ-02, Россия или спектрометр Bruker ALPHA ATR Di, Германия); видимой и УФ-спектрометрии (спектрофотометры SPEKOL 221, Carl Zeiss, Германия и Solar PB 2201, Беларусь; спектрофлуориметр Solar CM2203, Беларусь), термического анализа (термоанализатор Netzsch STA 449C Jupiter, Германия); ЯМР ^1H спектрометрии (мультиядерный Фурье-ЯМР-спектрометр AVANCE-500c, Bruker, Германия); хромато-масс-спектрометрии (газовый хроматограф HP 5890 SII, США или хромато-масс-спектрометр GCMS-QP 2010, Shimadzu, Япония), сканирующей электронной микроскопии (микроскоп LEO-1420, Carl Zeiss, Германия); рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр ДРОН-3.0, Россия); установка для капиллярного электрофореза (система Agilent 7100 CE, США).

В третьей главе «Ионоселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей со стерически затрудненным обменным центром, обратимые к тиоцианатным комплексам цинка и

кобальта» приведены результаты исследований по совершенствованию $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и разработке, по сути, нового $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ. *Во-первых,* изучена молекулярной экстракции электронейтральных тиоцианатов цинка и кобальта пластификаторами мембран (табл. 1). Установлено, что при переходе от ДБФ к 1-БН коэффициент распределения D уменьшается почти в 10 раз для $Zn(NCS)_2^0$, а для $Co(SCN)_2^0$ – почти в 5 раз при концентрации ионов SCN^- 0,2 и 1,0 моль/л (значения коэффициента распределения D были получены для концентраций SCN^- от 0,05 до 13,5 моль/л), соответственно, когда доля комплексов $Zn(NCS)_2^0$ и $Co(SCN)_2^0$ максимальна, что, как будет описано ниже, приводит к снижению негативного эффекта «памяти» электродов, мембраны которых преимущественно состоят из пластификатора, и, в свою очередь, к уменьшению ПО.

Таблица 1. Выборочные значения коэффициентов распределения D комплексов $Zn(NCS)_2$ и $Co(NCS)_2$ в системах пластификатор-вода (n=5, P=0,95)

$C(SCN^-)$, моль/л	Значения D для $Zn(NCS)_2$			
	1-БН	*о*-НФДЭ	ДДФ	ДБФ
0,1	0,12±0,01	0,32±0,02	0,63±0,03	0,93±0,05
0,2	0,37±0,02	0,68±0,03	1,39±0,07	3,20±0,19
$C(SCN^-)$, моль/л	Значения D для $Co(NCS)_2$			
	1-БН	*о*-НФДЭ	ДДФ	ДБФ
0,9	0,31±0,02	0,46±0,03	0,98±0,05	1,51±0,07
1,0	0,33±0,02	0,48±0,03	1,03±0,05	1,67±0,08

Таким образом, коэффициенты распределения уменьшаются в ряду ДБФ−ДДФ−*о*-НФДЭ−1-БН, т.е. наибольшее сродство комплексы $Co(SCN)_2^0$ и $Zn(NCS)_2^0$ проявляют к ДБФ, наименьшее − к 1-БН, что объясняется его слабой сольватирующей способностью.

Также детально изучалось влияние фоновой концентрации ионов SCN^- на ПО для $Zn(NCS)_4^{2-}$- и $Co(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов (рис. 2 и 3). Наименьшие значения ПО имеют $Zn(NCS)_4^{2-}$- и $Co(NCS)_4^{2-}$-селективные электроды на фоне 0,1 моль/л SCN^- и 1,0 моль/л SCN^-, соответственно. Наклон электродных функций для всех $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ составляет 25−30 мВ/-lgC(Me^{2+}).

Во-вторых, изучено влияние стерической доступности обменного центра на ПО для $Zn(NCS)_4^{2-}$- и $Co(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов. Предел обнаружения для ИСЭ, обратимых к анионным комплексам металлов, зависит от концентрации ионов SCN^-, экстрагируемости комплексов (коэффициент распределения D) и констант их устойчивости.

Установлено, что ПО для электродов уменьшается на 1−0,7 порядка в ряду высших ЧАС: ТМ−ТЭ−ТБ−ТНОДА−ТЛ−ТЦ−ТОД (табл. 2).

Наблюдаемый эффект можно объяснить особенностями ионной ассоциации катионов ЧАС с обменивающимися анионами. Согласно теории Фуосса константа ионной ассоциации k_{ass} зависит от зарядов ассоциирующихся ионов z, их размеров и диэлектрической проницаемости растворителя ε. Согласно теории Фуосса увеличение размеров заместителей в ЧАС (экранирование обменного центра) приводит к росту параметра a и может быть достигнуто уменьшение k_{ass} однозарядных анионов на крупные двухзарядные ($Zn(NCS)_4^{2-}$ и $Co(NCS)_4^{2-}$), что обеспечит дифференцирование анионообменного сродства.

Увеличение размеров заместителей (длиннее бутила) при обменном центре приводит к появлению несоответствия между понятием геометрический радиус и эффективный электростатический радиус, поэтому параметр a нельзя рассчитать строго, т.к. анионы способны проникать в полости между алкильными радикалами ЧАС. Видимо, это и определяет дальнейшее увеличение сродства крупных анионов к ЧАС, что особенно важно для подхода второго катиона ЧАС$^+$ к ассоциатам ЧАС$^+$…$Zn(NCS)_4^{2-}$ или ЧАС$^+$…$Co(NCS)_4^{2-}$.

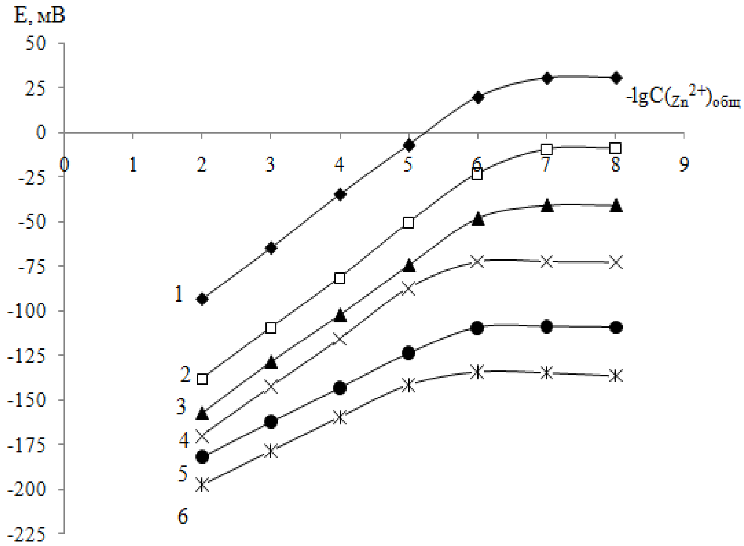


Рис. 2. Электродные функции $Zn(NCS)_4^{2-}$-селективного электрода на основе бромида 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензил-триоктадециламмония и на фоне различных концентраций KNCS, моль/л: 1–0,05; 2–0,1; 3–0,18; 4–0,5; 5–1,0; 6–2,0

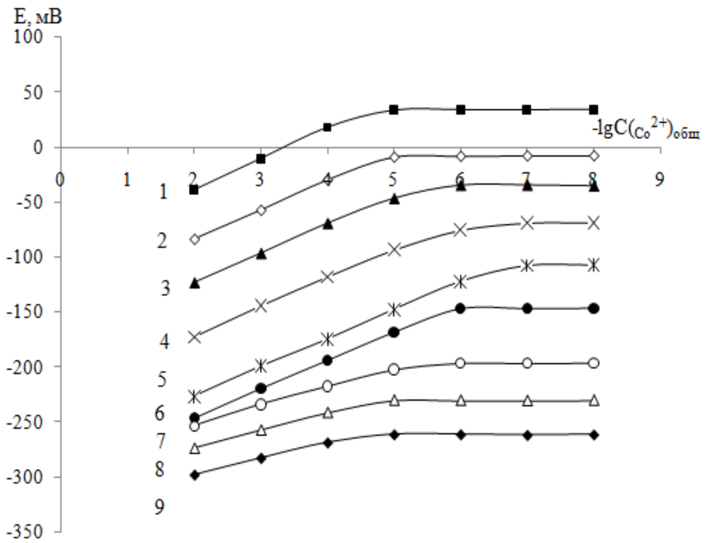


Рис. 3. Электродные функции $Co(NCS)_4^{2-}$-селективного электрода на основе бромида 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензил-триоктадециламмония и на фоне различных концентраций KNCS, моль/л: 1–0,05; 2–0,1; 3–0,18; 4–0,5; 5–1,0; 6–2,0; 7–3,0; 8–4,0; 9–5,0

В-третьих, установлена возможность селективного определения цинка и кобальта при совместном присутствии. На оптимальных фоновых концентрациях KNCS для $Zn(NCS)_4^{2-}$- и $Co(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов на основе ТОД, пластифицированных 1-БН, коэффициенты селективности имеют значения на уровне 10^{-5}–10^{-3} для ряда мешающих катионов в тиоцианатной форме: Cd^{2+},

Hg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}. При высоких фоновых концентрациях KNCS на первое место в сродстве к фазе мембраны выходят ионы $Co(NCS)_4^{2-}$, поэтому определение цинка в присутствии кобальта необходимо проводить на фоне 0,05–0,2 моль/л KNCS, а определение кобальта в присутствии цинка – на фоне 1,5–2,5 моль/л KNCS (табл. 3, рис. 4).

Таблица 2. Значения ПО для электродов в зависимости от стерической доступности обменного центра высших ЧАС на оптимальных фоновых концентрациях KNCS (пластификатор мембран – 1-бромнафталин)[1]

$C(SCN^-)$, моль/л	ПО, моль/л						
	ТМ	ТЭ	ТБ	ТНОДА	ТЛ	ТЦ	ТОД
	$Zn(NCS)_4^{2-}$-селективные электроды						
0,1	$(2{,}9\pm0{,}2)\cdot10^{-6}$	$(2{,}1\pm0{,}2)\cdot10^{-6}$	$(1{,}0\pm0{,}2)\cdot10^{-6}$	$(7{,}2\pm0{,}3)\cdot10^{-7}$	$(5{,}7\pm0{,}3)\cdot10^{-7}$	$(4{,}9\pm0{,}2)\cdot10^{-7}$	$(4{,}2\pm0{,}2)\cdot10^{-7}$
$C(SCN^-)$, моль/л	$Co(NCS)_4^{2-}$-селективные электроды						
1,0	$(2{,}4\pm0{,}2)\cdot10^{-6}$	$(1{,}2\pm0{,}1)\cdot10^{-6}$	$(8{,}8\pm0{,}3)\cdot10^{-7}$	$(5{,}8\pm0{,}2)\cdot10^{-7}$	$(3{,}8\pm0{,}3)\cdot10^{-7}$	$(3{,}0\pm0{,}2)\cdot10^{-7}$	$(2{,}6\pm0{,}2)\cdot10^{-7}$

[1]Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 4 электродов.

Таблица 3. Коэффициенты селективности (в виде $-\lg K^{Pot}(i, j)$) для $Co(NCS)_4^{2-}$- и $Zn(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов[1]

$C(SCN^-)$, моль/л	Мешающий ион металла в тиоцианатной форме					
	Co^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}
$Zn(NCS)_4^{2-}$-селективный электрод						
0,1	3,47±0,22	3,89±0,20	3,95±0,24	3,95±0,24	4,00±0,25	3,95±0,22
1,0	0,22±0,03	2,85±0,20	2,85±0,20	2,96±0,19	2,96±0,18	2,96±0,17
$Co(NCS)_4^{2-}$-селективный электрод						
$C(SCN^-)$, моль/л	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}
0,1	-1,52±0,11	2,82±0,20	2,77±0,21	2,85±0,21	2,80±0,22	2,82±0,22
1,0	1,70 ±0,13	4,17±0,26	4,19±0,26	4,19±0,27	4,22±0,27	4,14±0,24
2,0	2,48±0,20	3,06±0,23	3,02±0,24	3,15±0,25	3,12±0,25	2,96±0,24
4,0	2,08±0,20	2,25±0,20	1,96±0,17	2,37±0,16	2,25±0,19	2,04±0,20

[1]Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 7 электродов.

В-четвертых, изменение анионообменного сродства тиоцианатных комплексов цинка и кобальта при варьировании концентрацией KNCS послужило толчком к систематическому ИК-спектрометрическому исследованию водных растворов тиоцианатов *d*-металлов и теоретическим объяснением наблюдаемого эффекта, т.к. способ координации ионов SCN^- напрямую влияет на селективность $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ.

Обусловлено это тем, что наибольшим сродством к фазе мембраны электродов обладают гидрофобные ионы. В случае тиоцианатных комплексов более гидрофобными являются те соединения, в которых ионы SCN^- координированы с металлом через азот и внешними оказываются атомы серы.

При повышении концентрации KNCS увеличивается степень комплексообразования ионов Co^{2+} с образованием комплексов с координационным числом 4, которые более гидрофобны, чем смешанные акватиоцианатные комплексы. Кроме того, увеличение концентрации SCN^- приводит к изменению способа их координации с Co^{2+} на изотиоцианатный (рис. 2). Тогда как для ионов Zn^{2+} увеличение концентрации SCN^- (более 2 моль/л) приводит к увеличению доли комплексов с координационным числом 5 и даже 6 (наклон электродной функции 17–20 мВ), которые экстрагируются слабее, что обусловлено стерическими препятствиями для образования ассоциата между ионами Zn^{2+} и тремя или четырьмя катионами ЧАС.

В ИК-спектре раствора тиоцианата цинка (рис. 4, (1)) наблюдается нечетко расщепленная полоса ν(CN) 2065 и 2088 $см^{-1}$, что указывает на связь ионов Zn^{2+} с SCN^- по изотиоцианатному типу. При увеличении концентрации KNCS (рис.4, (2)) остается только одна полоса 2053 $см^{-1}$, однозначно указывающая на координацию ионов Zn^{2+} с SCN^- через азот.

В ИК-спектре раствора тиоцианата кобальта (рис. 4, (3)) наблюдается полоса ν(CN) 2104 $см^{-1}$ и плечо 2134 $см^{-1}$, которые относятся к связи ионов Co^{2+} с SCN^- через серу, а также плечо около 2071 $см^{-1}$, указывающее на координацию Co^{2+} с SCN^- через азот.

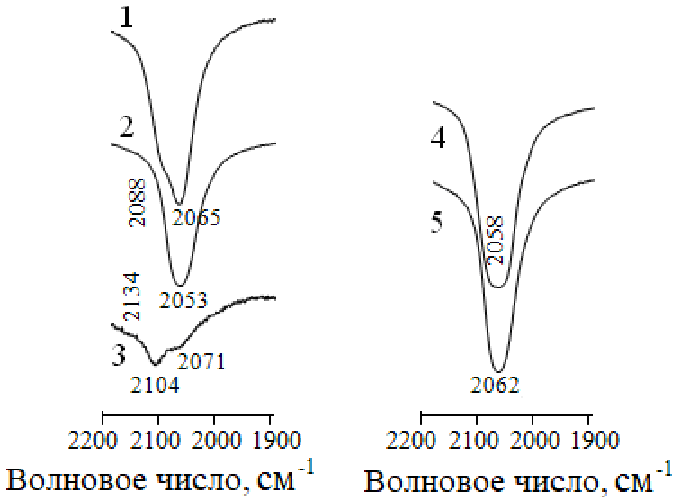


Рис. 4. ИК-спектры растворов тиоцианатов: цинка – 0,1 моль/л SCN^- (1), 1,0 моль/л SCN^- (2); кобальта – 0,5 моль/л SCN^- (3), 1,0 моль/л SCN^- (4), 5,0 моль/л SCN^- (5)

При увеличении концентрации KNCS до 1,0 моль/л в спектре (рис. 4, (4)) появляется полоса ν(CN) 2058 $см^{-1}$, относящаяся к связи ионов Co^{2+} с SCN^- через азот. Однако в спектре остается перегиб 760 $см^{-1}$, полоса 730 $см^{-1}$, которые относятся к валентным колебаниям ν(CS) ионов SCN^-, координированных с Co^{2+} через атом серы, и слабая полоса 445 $см^{-1}$, относящаяся к деформационным колебаниям δ(NCS), также связанных с Co^{2+} через серу. При дальнейшем увеличении концентрации лигандов (более 1,0 моль/л) в ИК-спектре раствора тиоцианата кобальта (рис. 4, (5)) наблюдается только одна высокоинтенсивная полоса ν(CN) 2062 $см^{-1}$, относящаяся к связи

Co^{2+} с ионами SCN^- через азот.

В ИК-спектре водных растворов тиоцианатов ртути (II), кадмия, железа (II) и никеля как при концентрации 0,1 моль/л KNCS, так и более, наблюдались полосы в области ν(CN) 2120–2110 $см^{-1}$, относящиеся к связи ионов Hg^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+} с SCN^- через серу. В ИК-спектре раствора тиоцианата марганца даже при концентрации KNCS 5 моль/л наблюдалась полоса ν(CN) 2058 $см^{-1}$ с плечом около 2110 $см^{-1}$, что указывает на смешанный тип координации ионов SCN^- с Mn^{2+}.

В-пятых, изучена лигандная функция, главным образом, для $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ и более детально для $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ, что дополнительно расширяет их практическое применение. Наклон лигандной функции составляет 96 мВ/-lgC(SCN^-). Однако более интересна тиоцианатная функция на фоне постоянной концентрации ионов Zn^{2+} или Co^{2+}. Введение в раствор Zn^{2+} или Co^{2+} очень сильно уменьшает значения K^{Pot}(SCN^-, ClO_4^-) (табл. 4), а также увеличивает наклон лигандной функции до 120 мВ/-lgC(SCN^-). Появление селективности к SCN^- в присутствии ClO_4^- очень важно в научном и прикладном аспектах, т.к. ионы ClO_4^- стоят на первом месте в ряду селективности Гофмейстера: $ClO_4^- > SCN^- > BF_4^- > I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > Ac^- > SO_4^{2-} > F^- > H_2PO_4^- > C_2O_4^{2-} > HCO_3^- > HPO_4^{2-} > CO_3^{2-} > PO_4^{3-} > OH^-$.

Таблица 4. Коэффициенты селективности (в виде -lgK^{Pot}(*i, j*)) для $Zn(NCS)_4^{2-}$- и $Co(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов

$Zn(NCS)_4^{2-}$-селективный электрод		$Co(NCS)_4^{2-}$-селективный электрод	
C($ZnCl_2$), моль/л	-lgK^{Pot}(SCN^-, ClO_4^-)	C($ZnCl_2$), моль/л	-lgK^{Pot} (SCN^-, ClO_4^-)
–	0,80±0,04	–	0,12±0,01
0,01	2,31±0,10	0,01	1,54±0,06
0,1	3,38±0,12	0,1	2,82±0,12
1,0	4,77±0,18	1,0	3,59±0,13
5,0	5,37±0,16	3,5	4,06±0,16
Тиоцианат-селективный электрод, -lgK^{Pot}(SCN^-, ClO_4^-) = 1,05±0,01			

[1]$S_{гпот}$ при определении -lgK^{Pot}(*i, j*) составляет 3–6% отн. Для каждого из электродов измерения выполнялись в 4-х кратной повторности. Таблица значений составлена на основе не только повторов для одного электрода, но с учетом массива данных для 4 электродов.

Высокая селективность $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ и $Co(NCS)_4^{2-}$-СЭ к ионам SCN^- объясняется тем, что ионы Zn^{2+} и Co^{2+} образуют с SCN^- комплексы, имеющие более высокое анионообменное сродство, чем ацидокомплексы с конкурирующими анионами. В работе также был разработан SCN^--селективный электрод, причем для его изготовления помимо ТМ, ТЭ, ТБ, ТЛ, ТНОДА, бромидов R-триоктиламмония, R-диоктилметиламмония, R-диметилоктиламмония (R-3,4,5-трис(додецилокси)бензил) были апробированы ЧАС, содержащие пиперидиновые, морфолиновые кольца и хинуклидиновые структуры. Разработанный SCN^--селективный электрод на основе ТЛ (пластификатор – 1-бромнафталин) проявлял высокую селективность к хлорид-, бромид-, сульфат-, гидрокарбонат-, нитрат-ионам (значения $-\lg K^{Pot}(SCN^-, j)$ равны, соответственно, -4,7; -3,8; -5,4; менее -6; -3,8).

Четвертая глава «Ионоселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей со стерически доступным обменным центром, обратимые к двухзарядным неорганическим анионам» посвящена изучению влияния стерической доступности обменного центра на селективность и ПО электродов, обратимых к ионам SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, S^{2-}, CO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, SeO_3^{2-}. Для всех разработанных ИСЭ, кроме $S_4O_6^{2-}$-селективных электродов, по мере улучшения стерической доступности обменного центра ЧАС в ряду ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ значения $K^{Pot}(i, j)$ и ПО существенно уменьшаются (рис. 5 и 6).

На рис. 5 и 6 представлены данные по селективности только по отношению к мешающим ионам Cl^- и NO_3^-, которые наиболее широко распространены в различных объектах окружающей среды (в качестве мешающих изучали также Br^-, SO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, ClO_4^-, SCN^- и др. ионы).

ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

$\longrightarrow$

уменьшение ПО (порядок)

ионоселективный электрод									
S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	SeO_4^{2-}	SeO_3^{2-}	CO_3^{2-}	HPO_4^{2-}	MoO_4^{2-}	WO_4^{2-}
1,7	0,6	1,5	0,3	1,35	2,4	2,0	0,7	0,9	1,1

а

ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

$\longrightarrow$

уменьшение ПО (порядок)

ионоселективный электрод									
S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	SeO_4^{2-}	SeO_3^{2-}	CO_3^{2-}	HPO_4^{2-}	MoO_4^{2-}	WO_4^{2-}
0,8	0,4	0,5	0,2	0,8	0,5	0,8	0,2	0,15	0,2

б

а – при переходе от ТНОДА к (оксиэтил)$_4$ТМ, б – при переходе от ТМ к (оксиэтил)$_4$ТМ

Рис. 5. Влияние стерической доступности обменного центра четвертичных аммониевых солей на предел обнаружения для электродов, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам

Для $S_4O_6^{2-}$-селективного электрода наблюдается обратная зависимость, т.е. по мере увеличения экранирования обменного центра значение ПО уменьшается на 1,6 порядка.

Аналогичное наблюдается в отношении селективности: $\lg K^{Pot}(S_4O_6^{2-}, Cl^-)$ уменьшается на 1,3 порядка, $\lg K^{Pot}(i, NO_3^-)$ – на 1,9 порядка. Синтез более стерически доступных анионообменников (ДЦФБТМ, (оксиэтил)$_n$ТМ), чем триметильная ЧАС, позволил, в общем, уменьшить ПО до 0,8 порядка и значения $\lg K^{Pot}$ на 0,6–2,25 порядка.

Из рис. 5–7 видно, что величина эффекта уменьшения ПО и улучшения селективности зависит от размера двухзарядного аниона и уменьшается в ряду S^{2-}–SO_3^{2-}≈SO_4^{2-}–$S_2O_3^{2-}$, т.е. по мере увеличения размера двухзарядного аниона (табл. 5).

ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

$\longrightarrow$

уменьшение lgK^{Pot}(i, Cl^-) и lgK^{Pot}(i, NO_3^-) (порядок)

lgK^{Pot}(i, Cl^-)	Основной ион (i) и соответствующий электрод					
	CO_3^{2-}	SeO_4^{2-}	SeO_3^{2-}	HPO_4^{2-}	MoO_4^{2-}	WO_4^{2-}
	3,1	3,1	3,1	2,5	2,1	1,7
lgK^{Pot}(i, NO_3^-)	4,1	5,5	4,9	3,4	3,6	2,6

а

ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

$\longrightarrow$

уменьшение lgK^{Pot}(i, Cl^-) и lgK^{Pot}(i, NO_3^-) на 0,7-2,1 порядка

б

а – при переходе от ТНОДА к (оксиэтил)$_4$ТМ, б – при переходе от ТМ к (оксиэтил)$_4$ТМ

Рис. 6. Влияние стерической доступности обменного центра четвертичных аммониевых солей на значения lgK^{Pot}(i, Cl^-) и lgK^{Pot}(i, NO_3^-) для CO_3^{2-}, SeO_4^{2-}, SeO_3^{2-}, HPO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}-селективных электродов

ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

$\longrightarrow$

уменьшение lgK^{Pot}(i, Cl^-) и lgK^{Pot}(i, NO_3^-) (порядок)

lgK^{Pot}(i, Cl^-)	Основной ион (i) и соответствующий электрод			
	S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$
	3,3	2,3	2,6	1,45
lgK^{Pot}(i, NO_3^-)	5,7	4,9	5,0	2,4

а

ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

$\longrightarrow$

уменьшение lgK^{Pot}(i, Cl^-) и lgK^{Pot}(i, NO_3^-) на 0,6-2,25 порядка

б

а – при переходе от ТНОДА к (оксиэтил)$_4$ТМ, б – при переходе от ТМ к (оксиэтил)$_4$ТМ

Рис. 7. Влияние стерической доступности обменного центра четвертичных аммониевых солей и размера серосодержащих двухзарядных ионов на значения lgK^{Pot}(i, Cl^-) и lgK^{Pot}(i, NO_3^-) соответствующих электродов

Таблица 5. Радиусы серосодержащих двухзарядных анионов

Ион	S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-}$
Радиус, нм	0,181	0,204	0,218	0,251	0,325

Максимальные эффекты достигаются для наименьшего из изученных ионов – сульфид-иона. Наклоны для всех разработанных в главе 5 электродов находились в пределах 25–30 мВ/декада. Предел обнаружения для SO_4^{2-}-СЭ, SeO_4^{2-}-СЭ, MoO_4^{2-}-СЭ на основе (оксиэтил)$_4$ТМ составляет $1{,}8 \cdot 10^{-6}$; $2{,}8 \cdot 10^{-6}$ и $6{,}3 \cdot 10^{-6}$ моль/л, соответственно; для S^{2-}- и HPO_4^{2-}-селективных электродов на основе (оксиэтил)$_3$ТМ – $3{,}3 \cdot 10^{-7}$ и $3{,}0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, соответственно; для SeO_3^{2-}-, SO_3^{2-}-, $S_2O_3^{2-}$-селективных электродов на основе (оксиэтил)$_2$ТМ – $6{,}2 \cdot 10^{-7}$, $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ и $5{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, соответственно; для WO_4^{2-}-селективного электрода на основе ДЦФБТМ – $8{,}3 \cdot 10^{-6}$ моль/л; для $S_4O_6^{2-}$-селективного электрода на основе ТОД – $5{,}0\cdot10^{-6}$ моль/л. На рис. 8 представлены электродные функции SeO_3^{2-}-СЭ (пластификатор мембран – ДБФ).

Влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на величину первой константы ассоциации катиона ЧАС с двухзарядным анионом должно быть более сильным вследствие большей величины заряда, т.е. улучшение стерической доступности обменного центра ЧАС должно приводить к резкому повышению сродства ионообменника к двухзарядному аниону. Кроме того, устранение стерических препятствий для сближения большого по размеру ионного ассоциата ($ЧАС^+...SO_4^{2-})^-$ со вторым катионом $ЧАС^+$ должно сопровождаться также заметным возрастанием второй константы ассоциации, что наблюдается в действительности.

Введение бутиленового или оксиэтильных спейсеров, уменьшающих экранирование обменного центра ароматическим фрагментом ЧАС, – эффективный способ улучшения, главным образом, селективности электродов (более 2 порядков для $\lg K^{Pot}(i, NO_3^-)$). Следует отметить, что замена бутильного радикала на октадецильный (как и в случае больших ионов $Zn(NCS)_4^{2-}$ и $Co(NCS)_4^{2-}$) уменьшает $\lg K^{Pot}(S_4O_6^{2-}, j)$ до 0,7 порядка, т.е. экспериментально подтверждается влияние стерической доступности обменного центра, главным образом, на селективность, выходящее за рамки теории Фуосса.

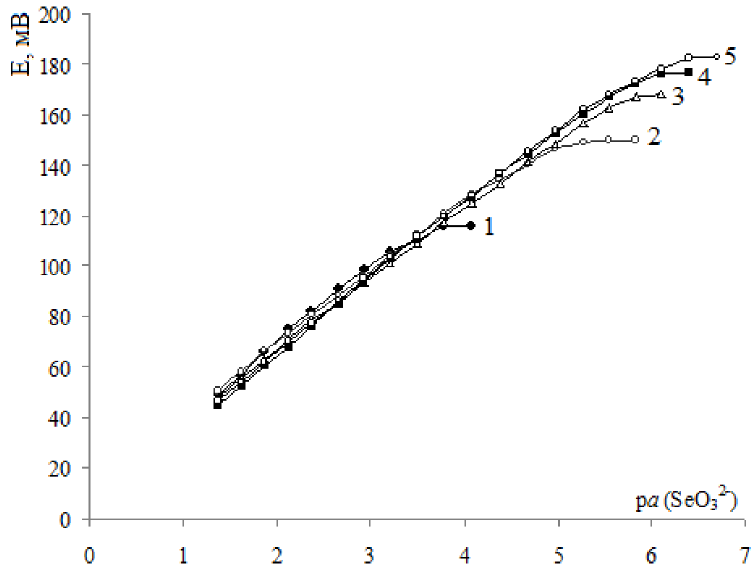


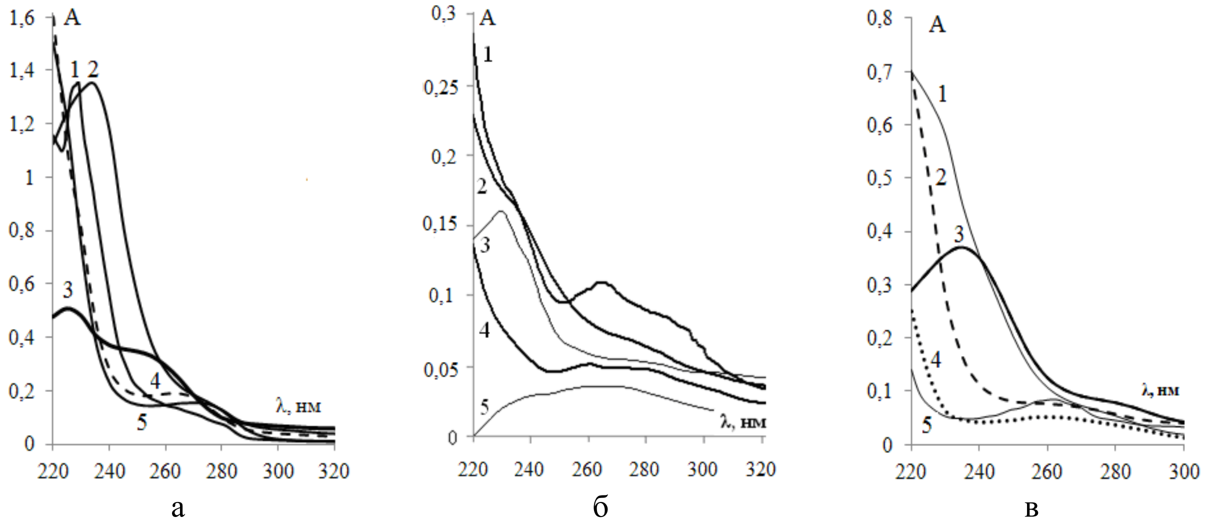
Рис. 8. Электродные функции селенит-селективных электродов на основе различных четвертичных аммониевых солей: 1 – ТНОДА; 2 – ТЭ; 3 –ТМ; 4 – ДЦФБТМ; 5 – $(оксиэтил)_2$ТМ

В главе 4 представлены результаты, по сути, одного из наиболее эффективных путей повышения селективности электродов − варьирования стерической доступностью обменного центра ЧАС. Однако только этого приема недостаточно для того, чтобы электроды, обратимые к гидрофильным анионам, имели высокую селективность и, соответственно, успешно применялись в анализе реальных объектов.

В пятой главе «Влияние добавки нейтрального переносчика на аналитические характеристики ионоселективных электродов, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам» основное внимание уделено изучению влияния стерической доступности обменного центра высших ЧАС на ПО и селективность для тех же электродов, что описаны в главе пять, но при введении в мембраны ИСЭ нейтральных переносчиков – производных ТФАФ. В ходе предварительных исследований в качестве нейтрального переносчика из числа трифторацетилпроизводных (ГЭ *п*-ТФАБК, трифторацетофенон, *п*-метилтрифторацетофенон, 2,4-диметилтрифторацетофе-нон, 2,4,6-триметилтрифторацетофенон, *п*-бутилтрифторацетофенон) был выбран гептиловый эфир *п*-трифторацетилбензойной кислоты.

Во-первых, изучено распределения в системе гексан-вода ТФАФ и его производных, их гидратация методами УФ-спектрометрии и хроматографии. В автореферате диссертации представлены данные по изучению гидратации трифторацетилпроизводных, поскольку, как будет показано ниже, этот процесс коррелирует с ухудшением аналитических характеристик электродов. ТФАФ и его производные (при различном pH) способны образовывать диольные формы. Гидратная форма ГЭ *п*-ТФАБК имеет в УФ-спектре полосу поглощения с максимумом около 230 нм, не гидратная форма – около 260 нм. На рис. 9, *а* представлены УФ-спектры водных фаз, полученных после экстракции ТФАФ и его производных из их гексановых растворов с помощью 1 моль/л NaOH. ТФАФ, ГЭ *п*-ТФАБК образуют диольные формы, причем для перехода ТФАФ в гидратную (ионную) форму необходима экстракция достаточно концентрированным 1 моль/л NaOH.

Для *п*-МТФАФ (рис. 9, *а*) устанавливается равновесие между карбонильной (плечо около 252 нм) и гидратной формами (максимум при λ=226 нм).



а – 1 моль/л NaOH (1 – ГЭ *п*-ТФАБК, 2– ТФАФ, 3 – *п*-МТФАФ, 4 – ДМТФАФ, 5 – ТМТФАФ); б – 1 моль/л раствор H_2SO_4 (1– ТФАФ, 2 – ДМТФАФ, 3 – ГЭ *п*-ТФАБК, 4 – ТМТФАФ, 5 – *п*-МТФАФ); в – вода (1 – ДМТФАФ, 2 – ТМТФАФ, 3 – ГЭ *п*-ТФАБК, 4 – *п*-МТФАФ, 5– ТФАФ)

Рис. 9. УФ-спектры водных фаз, полученных после экстракции трифторацетофенона и его производных из гексанового раствора при различных pH

В кислой среде (рис. 9, *б*) ТФАФ находится в негидратированном виде (максимум при λ=265 нм), тогда как ГЭ *п*-ТФАБК образует гидратную форму (максимум при λ=233 нм). В нейтральной среде (рис. 9, *в*) ТФАФ находится также в негидратированном виде (максимум при λ=262 нм), тогла как ГЭ *n*-ТФАБК образует гидратную форму (максимум при λ=237 нм). Гидратация ДМТФАФ, ТМТФАФ практически не протекает, что, видимо, обусловлено усилением индуктивного эффекта за счет введения дополнительных CH_3-групп и уменьшением кислотности карбонильного углерода трифторацетильной группы. Несмотря на это преимущественно, ДМТФАФ, ТМТФАФ менее эффективные добавки для улучшения селективности.

На рис. 10 представлены ИК-спектры как гидратной, так и не гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК. В ИК-спектре гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК (рис. 10, *б*) наблюдается высокоинтенсивная полоса около 1690 см$^{-1}$, относящаяся к сложноэфирной группе, и существенно уменьшается интенсивность полосы около 1720 см$^{-1}$, относящейся к ν(C=O) карбонильной группы, что связано с превращением карбонильной группы в диольную. Полосы более 3100 см$^{-1}$ относятся к валентным колебаниям ν(OH). В ИК-спектре гидратной формы *n*-МТФАФ также зафиксированы полосы в области более 3100 см$^{-1}$ и существенное уменьшение интенсивности полосы 1713 см$^{-1}$.

Согласно данным ЯМР ^{1}H, гидратная форма ГЭ *n*-ТФАБК, наряду с сигналами основного соединения, содержит также сигналы негидратированного ГЭ *n*-ТФАБК в соотношении примерно 4:1, что указывает на существующее в растворе $CDCl_3$ равновесие между гидратной и негидратной формами.

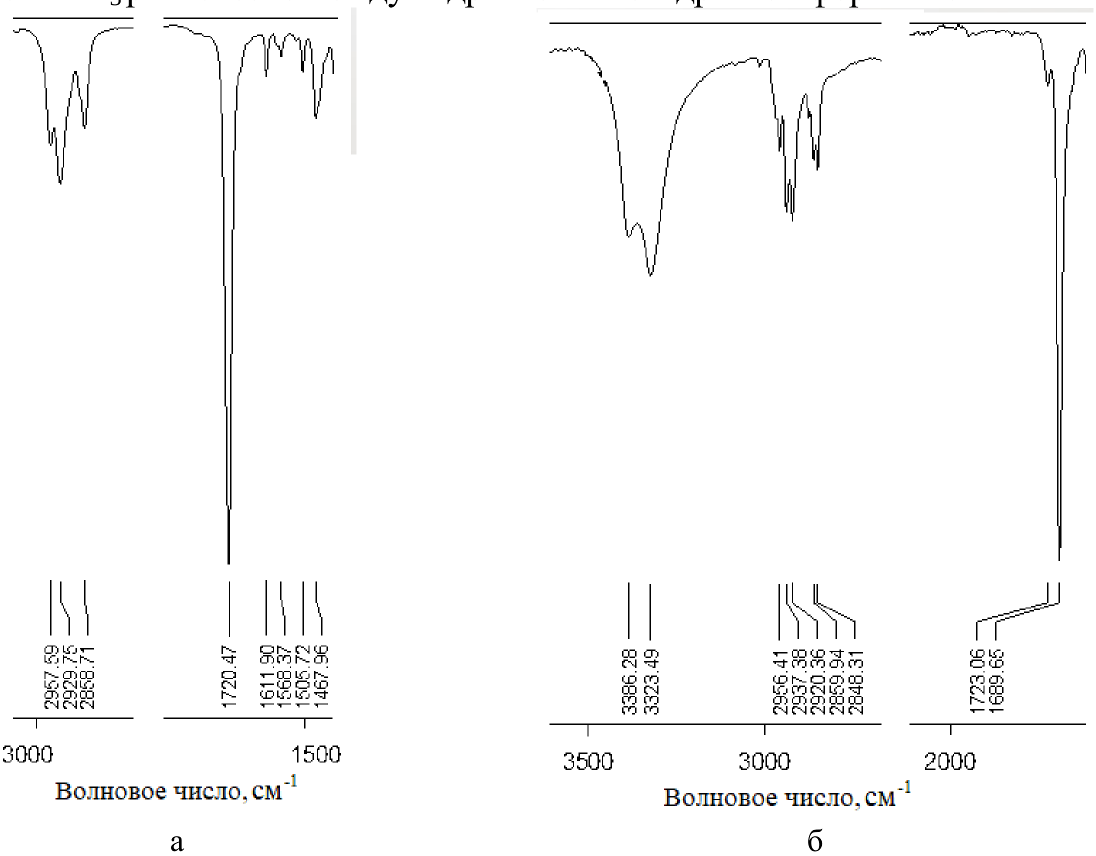


Рис. 10. ИК-спектры гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты (а) и его гидратной формы (б)

Во-вторых, изучен эффект стерической доступности ЧАС в случае, когда в мембраны электродов введен ГЭ *n*-ТФАБК. Для всех разработанных электродов, содержащих в составе мембран 20 масс.% ГЭ *n*-ТФАБК (кроме $S_4O_6^{2-}$-

СЭ), по мере улучшения стерической доступности обменного центра ЧАС в ряду ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ– (оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ значения $K^{Pot}(i, j)$ и ПО существенно уменьшаются (рис. 11−13). На рис. 11 представлены обобщенные данные по ПО, на рис. 12 и 13 − по селективности ИСЭ. Для $S_4O_6^{2-}$-СЭ наблюдается обратная зависимость (как и в главе 4), т.е. по мере увеличения экранирования обменного центра (при переходе от (оксиэтил)$_4$ТМ к ТНОДА) значение ПО уменьшается на 2,4 порядка, значение $lgK^{Pot}(S_4O_6^{2-}, Cl^-)$ уменьшается на 0,6 порядка, $lgK^{Pot}(S_4O_6^{2-}, NO_3^-)$ – на 1,0 порядок.

В табл. 6 представлены выборочные данные по $lgK^{Pot}(i, j)$ для CO_3^{2-}-СЭ, SO_4^{2-}-СЭ, SeO_4^{2-}-СЭ, S^{2-}-СЭ при введении и в отсутствие в мембранах ГЭ *n*-ТФАБК. Видно (табл. 6), что для CO_3^{2-}-СЭ за счет введения ГЭ *n*-ТФАБК значения $K^{Pot}(i, j)$ уменьшаются на 4,0 и 4,1 порядка для мешающих ионов Cl^- и NO_3^-, соответственно; для S^{2-}-СЭ, SO_4^{2-}-СЭ и SeO_4^{2-}-СЭ значения $K^{Pot}(i, j)$, в общем, уменьшаются на 0,6–2,9 порядка. Наклон для всех электродов, разработанных в главе 5, находится в пределах 25−33 мВ/декада.

Таблица 6. Выборочные данные по коэффициентам селективности (в виде $lgK^{Pot}(i, j)$) для CO_3^{2-}-, SO_4^{2-}-, SeO_4^{2-}-, S^{2-}-селективных электродов[1]

Значение $lgK^{Pot}(i, j)$	Электроды с ГЭ *n*-ТФАБК	Электроды без ГЭ *n*-ТФАБК
$lgK^{Pot}(CO_3^{2-}, Cl^-)$	-4,3±0,2	0,30±0,05
$lgK^{Pot}(CO_3^{2-}, NO_3^-)$	-0,9±0,1	3,2±0,1
$lgK^{Pot}(SO_4^{2-}, Cl^-)$	-2,1±0,2	0,3±0,1
$lgK^{Pot}(SO_4^{2-}, NO_3^-)$	-0,20±0,05	1,4±0,1
$lgK^{Pot}(SeO_4^{2-}, Cl^-)$	-2,5±0,2	0,4±0,1
$lgK^{Pot}(SeO_4^{2-}, NO_3^-)$	-0,9±0,1	1,7±0,1
$lgK^{Pot}(S^{2-}, Cl^-)$	-1,6±0,1	-1,0±0,2
$lgK^{Pot}(S^{2-}, NO_3^-)$	-0,9±0,1	0,25±0,05

[1]Мембрана CO_3^{2-}-СЭ пластифицирована *о*-НФДЭ, S^{2-}-СЭ, SO_4^{2-}-, SeO_4^{2-}-СЭ – 1-БН (ИСЭ на основе (оксиэтил)$_n$ТМ (n=2–4)).

ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

$\longrightarrow$

уменьшение ПО (порядок)

ионоселективный электрод									
S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	SeO_4^{2-}	SeO_3^{2-}	CO_3^{2-}	HPO_4^{2-}	MoO_4^{2-}	WO_4^{2-}
1,7	1,0	1,3	0,8	1,3	1,5	1,7	0,8	1,3	0,7

а

ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

$\longrightarrow$

уменьшение ПО (порядок)

ионоселективный электрод									
S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	SeO_4^{2-}	SeO_3^{2-}	CO_3^{2-}	HPO_4^{2-}	MoO_4^{2-}	WO_4^{2-}
0,95	0,6	0,5	0,3	0,7	0,6	0,6	0,5	0,4	0,2

б

а – при переходе от ТНОДА к (оксиэтил)$_4$ТМ, б – при переходе от ТМ к (оксиэтил)$_4$ТМ

Рис. 11. Влияние стерической доступности обменного центра четвертичных аммониевых солей на предел обнаружения для электродов, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам

ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

$\longrightarrow$

уменьшение lgK^{Pot}(i, Cl$^-$) и lgK^{Pot}(i, NO_3^-) (порядок)

lgK^{Pot}(i, Cl$^-$)	Основной ион (i) и соответствующий электрод					
	CO_3^{2-}	SeO_4^{2-}	SeO_3^{2-}	HPO_4^{2-}	MoO_4^{2-}	WO_4^{2-}
	0,8	1,5	0,8	1,3	0,8	0,45
lgK^{Pot}(i, NO_3^-)	1,8	2,25	1,4	2,1	1,9	1,55

а

ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

$\longrightarrow$

уменьшение lgK^{Pot}(i, Cl$^-$) и lgK^{Pot}(i, NO_3^-) на 0,4-1,2 порядка

б

а – при переходе от ТНОДА к (оксиэтил)$_4$ТМ, б – при переходе от ТМ к (оксиэтил)$_4$ТМ

Рис. 12. Влияние стерической доступности обменного центра четвертичных аммониевых солей на значения lgK^{Pot}(i, Cl$^-$) и lgK^{Pot}(i, NO_3^-) для карбонат-, селенат-, селенит-, гидрофосфат-, молибдат-, вольфрамат-селективных электродов

ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

$\longrightarrow$

уменьшение lgK^{Pot}(i, Cl$^-$) и lgK^{Pot}(i, NO_3^-) (порядок)

lgK^{Pot}(i, Cl$^-$)	Основной ион (i) и соответствующий электрод			
	S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$
	1,7	0,3	1,0	1,05
lgK^{Pot}(i, NO_3^-)	2,3	1,9	2,1	1,6

а

ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_2$ТМ–(оксиэтил)$_3$ТМ–(оксиэтил)$_4$ТМ

$\longrightarrow$

уменьшение lgK^{Pot}(i, Cl$^-$) и lgK^{Pot}(i, NO_3^-) на 0,2-1,3 порядка

б

а – при переходе от ТНОДА к (оксиэтил)$_4$ТМ, б – при переходе от ТМ к (оксиэтил)$_4$ТМ

Рис. 13. Влияние стерической доступности обменного центра четвертичных аммониевых солей и размера серосодержащих ионов на значения lgK^{Pot}(i, Cl$^-$) и lgK^{Pot}(i, NO_3^-) соответствующих электродов

Предел обнаружения для CO_3^{2-}-, SO_4^{2-}-, SeO_4^{2-}-селективных электродов на основе (оксиэтил)$_4$ТМ составляет $1{,}0\cdot10^{-9}$; $6{,}7\cdot10^{-7}$ и $1{,}6\cdot10^{-6}$ моль/л, соответственно; для HPO_4^{2-}-селективного электрода на основе (оксиэтил)$_3$ТМ – $5{,}0\cdot10^{-7}$ моль/л; для SeO_3^{2-}-, SO_3^{2-}-селективных электродов на основе (оксиэтил)$_2$ТМ – $2{,}0\cdot10^{-7}$ и $2{,}5\cdot10^{-5}$ и $7{,}5\cdot10^{-6}$ моль/л, соответственно; для MoO_4^{2-}-, WO_4^{2-}-селективных электродов на основе ДЦФБТМ – $1{,}0\cdot10^{-6}$ и $4{,}4\cdot10^{-6}$ моль/л, соответственно; для $S_4O_6^{2-}$-селективного электрода на основе ТОД – $5{,}0\cdot10^{-6}$ моль/л. Из рис. 13 также видно, что для иона S^{2-} эффект улучшения селективности наибольший даже в присутствии в мембране ГЭ *n*-ТФАБК, т.е. сохраняется корреляция между размером анионов в ряду S^{2-}–SO_3^{2-}≈SO_4^{2-}–$S_2O_3^{2-}$ и величинами эффектов уменьшения ПО и улучшения селективности по мере уменьшения экранирования обменного центра.

На рис. 14 в качестве примера приведены электродные функции SeO_3^{2-}-СЭ (пластификатор мембран – ДБФ).

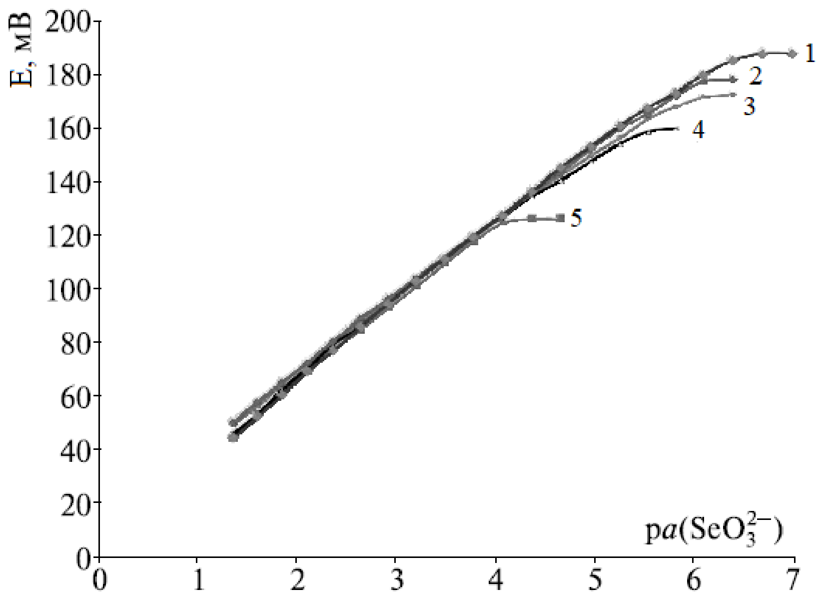


Рис. 14. Электродные функции селенит-селективных электродов на основе различных четвертичных аммониевых солей, содержащих в составе мембран гептиловый эфир *n*-трифторацетил-бензой-ной кислоты: 1 – (оксиэтил)$_2$ТМ; 2 – ДЦФБТМ; 3 – ТМ; 4 – ТЭ; 5 – ТНОДА

Если сравнить данные рис. 5−7 и 11−13, а также табл. 6, то можно увидеть, что в присутствии в мембране НП происходит нивелирование эффектов улучшения селективности и уменьшения ПО. Например, в ряду ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)$_n$ТМ значения lgK^{Pot}(SO_4^{2-}, NO_3^-) уменьшаются на 2,1 порядка, тогда как в отсутствие ГЭ *n*-ТФАБК – на 5,0 порядков. Синтез более стерически доступных анионообменников (ДЦФБТМ, (оксиэтил)$_n$ТМ), чем триметильная ЧАС, позволил уменьшить ПО до 0,95 порядка и значения lgK^{Pot} до 1,3 порядка.

Теория Фуосса предполагает образование контактных ионных пар, когда между ионами отсутствуют молекулы растворителя, тогда как сольватация анионов − обратное. Однако эффекты улучшения селективности и уменьшения ПО по мере увеличения стерической доступности обменного центра ЧАС сохраняются. Заряд образовавшегося сольвата равен минус 2, как и самого аниона, поэтому его электростатическое притяжение с первым катионом ЧАС$^+$ должно быть таким же, как и в отсутствие ГЭ *n*-ТФАБК.

Подход же второго катиона ЧАС$^+$ к ассоциату ЧАС$^+$…(An^{2-})$_{solv}$ будет более эффективным для максимально стерически доступных ЧАС, таких как ДЦФБТМ или (оксиэтил)$_n$ТМ, у которых ароматический фрагмент и обменный центр удалены. *В-третьих,* изучена сольватация кислородсодержащих и бескислородных (на примере S^{2-}) анионов с помощью ГЭ *n*-ТФАБК.

Предпосылкой для данного блока исследований явилось малое время жизни электродов (например, для SO_4^{2-}-СЭ, SeO_4^{2-}-СЭ 2–3 недели; для MoO_4^{2-}-СЭ, WO_4^{2-}-СЭ 10 дней), тогда как такие же ИСЭ, но не содержащие нейтрального переносчика, сохраняют практически постоянными свои аналитические характеристики в течение нескольких месяцев.

Малые сроки эксплуатации можно объяснить либо постепенной гидратацией ГЭ *n*-ТФАБК и миграцией образовавшегося кристаллического гидрата ГЭ *n*-ТФАБК на поверхность мембраны с последующей его кристаллизацией – для ИСЭ, работающих в кислой среде (SO_4^{2-}-СЭ, SeO_4^{2-}-СЭ), либо ионизацией образовавшегося гидрата по кислотному типу и его постепенным растворением – для ИСЭ, работающих в щелочной среде.

Таблица 7. Выборочные данные по изменению характеристик сульфат-селективного электрода[1] в зависимости от времени эксплуатации

Характеристика	Сутки					
	1	5	10	15	20	25
ПО, моль/л	$6{,}3\cdot10^{-7}$	$6{,}5\cdot10^{-7}$	$6{,}5\cdot10^{-7}$	$7{,}0\cdot10^{-7}$	$1{,}0\cdot10^{-6}$	$2{,}0\cdot10^{-6}$
Наклон, мВ/декада	27,5±0,3	27,5±0,3	27,5±0,3	27,0±0,3	26,5±0,5	26,0±0,6
$\lg K^{Pot}(SO_4^{2-},Cl^-)$	-2,2±0,2	-2,2±0,2	-2,2±0,2	-2,1±0,2	-1,8±0,2	-1,3±0,2

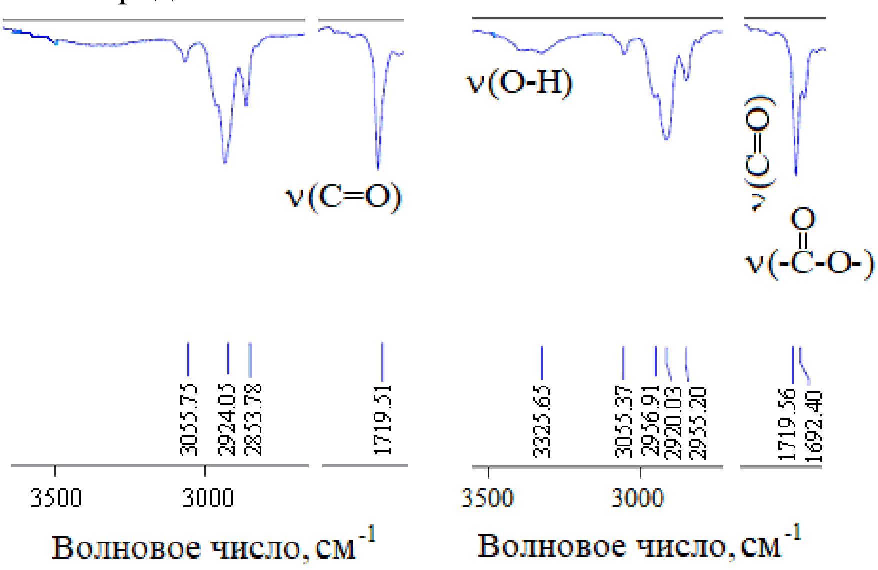
[1]Состав мембраны: (оксиэтил)$_3$ТМ 5 масс.%, 1-БН 42 масс.%, ГЭ *n*-ТФАБК 20 масс.%.

Указанные процессы приводят к уменьшению концентрации карбонильной формы ГЭ *n*-ТФАБК до значений, сопоставимых с концентрацией ЧАС, что вызывает заметное ухудшение аналитических характеристик ИСЭ (на примере SO_4^{2-}-СЭ, табл. 7).

На рис. 15, *а* представлен спектр мембраны SO_4^{2-}-СЭ (состав: 5 масс.% ТМ, 42 масс.% 1-БН, 20 масс.% ГЭ *n*-ТФАБК) после 2 недель эксплуатации, *б* – после 3 недель эксплуатации (рис. 15, *б*). По истечении трех недель эксплуатации в спектре появляется полоса около 1692 см$^{-1}$, относящаяся к сложноэфирной группе.

На основании ИК-спектроскопического и потенциометрического исследований наиболее вероятным представляется вывод, что сольватация кислородсодержащих анионов происходит за счет взаимодействия с карбонильным углеродом ГЭ *n*-ТФАБК, т.к. постепенный переход НП в гидратную форму в составе мембран коррелирует с ухудшением электродных характеристик ИСЭ (рис. 15, табл. 7). Если бы сольватация происходила за счет гидроксильных групп гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК, то во времени происходило бы улучшение аналитических характеристик электродов.

На примере S^{2-} показано, что сольватация протекает и для бескислородных анионов.



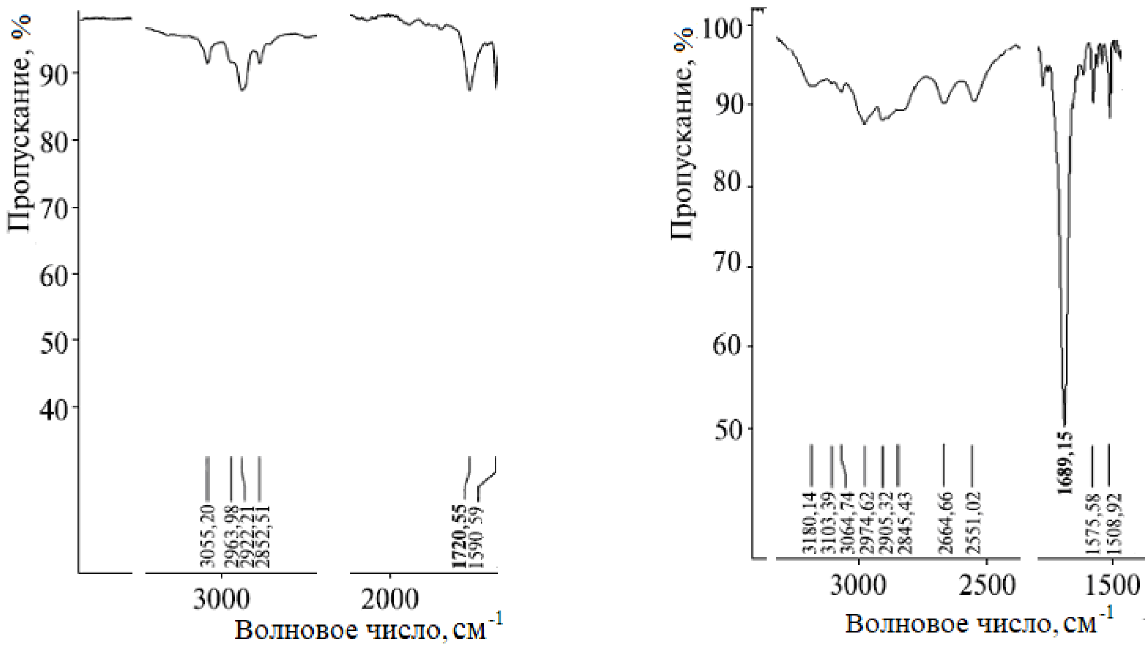
а б

Рис. 15. ИК-спектры мембран сульфат-селективных электродов: *а* – после 2 недель эксплуатации, *б* – после 3 недель эксплуатации

Сольватация ионов $S_4O_6^{2-}$ практически не протекает из-за большого размера (табл. 5) и делокализованной электронной плотности заряда на их поверхности. Сказанное выше послужило предпосылкой к синтезу нового мембранного материала, сочетающего функции полимерной матрицы и нейтрального переносчика – ТФАБ-ПВХ. Иммобилизация НП позволила увеличить время жизни ИСЭ: например, HPO_4^{2-}-СЭ, работающего при pH около 10, с 10 до 50 дней, для SO_4^{2-}-СЭ, работающего при pH около 3, с 20 до 70 дней.

На рис. 16 представлен ИК-спектр мембраны на основе ТФАБ-ПВХ (пластификатор – 1-БН, рис. 16, *а*), так самого ТФАБ-ПВХ (рис. 16, *б*). Видно, что в спектре (рис. 16, *а*) присутствует только полоса 1720 см$^{-1}$, относящаяся к ν(C=O) как карбонильной группы трифторацетилбензоатных фрагментов, так и карбоксильной группы. Дегидратация исходного ТФАБ-ПВХ (рис. 16, *б*) протекает за счет испарения ТГФ в процессе изготовления мембран ИСЭ.

В-четвертых, изучено влияние природы пластификатора на аналитические характеристики разработанных ИСЭ, т.к. его природа оказывает большое влияние, прежде всего, на селективность и ПО. Это связано, во-первых, с тем, что селективность определяется разницей свободных энергий ионов, находящихся в водной и органической фазах (в мембранах ИСЭ основным по содержанию компонентом является пластификатор); во-вторых, полярностью пластификатора. Чем выше диэлектрическая проницаемость *ε* растворителя, тем предпочтительнее его использование в мембранах ИСЭ, обратимых к двухзарядным ионам; в-третьих, со способностью комплексы между ионом и растворителем (согласно теории сольватации Борна).



а б

Рис. 16. Фрагмент ИК-спектра мембраны на основе ПВХ, модифицированного *n*-трифторацетилбензоатными фрагментами (а) и МПВХ (б)

Влияние природы пластификатора учитывается в уравнении Фуосса:

$$\lg k_{ass} = -2{,}6 + 243 \cdot \frac{\left| Z_{An^-} \cdot Z_{R_4N^+} \right|}{\varepsilon \cdot a} + 3 \cdot \lg a,$$

где Z_{An^-}, $Z_{R_4N^+}$ – заряды аниона и ЧАС; ε − диэлектрическая проницаемость растворителя; a − параметр ближайшего подхода между ассоциирующимися катионом и анионом, Å; k_{ass} - константа ионной ассоциации.

Т.е. чем ниже ε (ДБФ, ε=6,4; ДДФ, ε=4,4; БЭГС, ε=6; 1-БН, ε=5), тем больше константа ионной ассоциации k_{ass} и, следовательно, выше аналитические характеристики ИСЭ. В табл. 8 представлены результаты по изучению аналитических характеристик некоторых электродов (ЧАС – (оксиэтил)$_n$ТМ (n=2–4)) на основе оптимальных пластификаторов.

Таблица 8. Аналитические характеристики электродов[1]

ИСЭ	Пластификатор	ПО, моль/л	Наклон, мВ/декада	$\lg K^{Pot}(i, j)$		
				Cl^-	Br^-	SO_4^{2-}
CO_3^{2-}	*о*-НФДЭ	$2\cdot10^{-9}$	32,3±0,5	-4,3±0,3	-3,1±0,2	-3,8±0,2
HPO_4^{2-}	*о*-НФДЭ	$5\cdot10^{-7}$	27,3±0,3	-2,6±0,2	−	-1,1±0,1
SO_4^{2-}	1-БН	$7\cdot10^{-7}$	28,3±0,3	-2,2±0,2	-1,8±0,2	−
SeO_4^{2-}	1-БН	$1\cdot10^{-6}$	26,0±0,2	-2,7±0,2	-2,3±0,2	-1,0±0,1
SeO_3^{2-}	1-БН	$2\cdot10^{-7}$	28,0±0,3	-2,1±0,2	-1,6±0,1	-0,95±0,10

[1]Все ИСЭ, кроме CO_3^{2-}-СЭ, содержали 20 масс.% ГЭ *n*-ТФАБК.

Применение в качестве пластификаторов мембран 1-БН (ε=5) согласуется с теорией Фуосса, применение же в качестве пластификатора *о*-НФДЭ (ε=24) – с теорией Борна. Составлен ряд пластификаторов, в котором происходит ухудшение аналитических характеристик CO_3^{2-}-СЭ и HPO_4^{2-}-СЭ: *о*-НФДЭ−ДБФ–ДДФ–БЭГС−1-БН.

Замена 1-БН на *о*-НФДЭ позволяет уменьшить ПО для CO_3^{2-}-СЭ на 0,6 порядка, для HPO_4^{2-}-СЭ – на 1 порядок; значения $\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, j)$ уменьшаются на 0,1−0,9 порядка, значения $\lg K^{Pot}(HPO_4^{2-}, j)$ – на 0,6−1,25 порядка в зависимости от мешающего иона. Для SO_4^{2-}-, SeO_4^{2-}-, SeO_3^{2-}-селективных электродов происходит улучшение селективности и уменьшение ПО в ряду: *о*-НФДЭ−ДБФ–ДДФ–БЭГС–1-БН. Замена *о*-НФДЭ на 1-БН приводит к уменьшению $\lg K^{Pot}(i, j)$ для этих ИСЭ на 0,2−1,0 порядка в зависимости от мешающего иона, ПО – на 0,2–0,65 порядка. В табл. 9 представлены в обобщенном виде некоторые аналитические характеристики разработанных ИСЭ (за исключением $\lg K^{Pot}(i, j)$ и ПО, которые подробно приведены выше).

Аналитические характеристики ИСЭ, обратимых к ионам $Zn(NCS)_4^{2-}$, $Co(NCS)_4^{2-}$, SO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, позволяют использовать их для определения соответствующих ионов в различных объектах, чему посвящена **глава шесть «Применение разработанных ионоселективных электродов в анализе реальных объектов»**. Количественные определения проводили методами градуировочного графика, ограничивающих растворов и стандартных добавок. Разработанные электроды позволяют определять цинк и кобальт в

Таблица 9. Аналитические характеристики всех разработанных ИСЭ

ИСЭ	Время жизни ИСЭ		Время отклика, с	pH, при котором выполнялись измерения	Рабочий диапазон pH (соответствующий не протонированной форме ионов)	Линейный диапазон определяемых концентраций (ИСЭ с введением в состав мембран ГЭ *n*-ТФАБК), моль/л
	без МПВХ	с МПВХ				
$Zn(NCS)_4^{2-}$	3-6 месяцев	–	20–110 (для определяемых концентраций от 10^{-2} до 10^{-7} моль/л)	2,5–9,0	2,5–9,0	$1{,}0\cdot10^{-2}$ – $8{,}5\cdot10^{-7}$
$Co(NCS)_4^{2-}$		–				$1{,}0\cdot10^{-2}$ – $3{,}5\cdot10^{-7}$
SO_4^{2-}	3 недели	2,5-3 месяца[2]		3,1–3,3	2,0–5,0	$1{,}0\cdot10^{-2}$ – $7{,}5\cdot10^{-7}$
		до 6 месяцев[3]				
SeO_3^{2-}	3 недели	2,5-3 месяца[2]		(8,8–9,0)[1]	8,7–9,7	$1{,}0\cdot10^{-2}$ – $4{,}0\cdot10^{-7}$
		до 6 месяцев[3]				
SeO_4^{2-}	3 недели	2,5-3 месяца[2]		3,1–3,3	2,3–6,3	$1{,}0\cdot10^{-2}$ – $1{,}0\cdot10^{-6}$
		до 6 месяцев[3]				
MoO_4^{2-}	10 дней	2 месяца[2]		9,8–10,2	6,0–10,0	$1{,}0\cdot10^{-2}$ – $1{,}6\cdot10^{-6}$
		3 месяца[3]				
WO_4^{2-}	10 дней	2 месяца[2]		9,8–10,2	8,3–11,0	$1{,}0\cdot10^{-2}$ – $4{,}5\cdot10^{-6}$
		3 месяца[3]				
SO_3^{2-}	10 дней	3 недели[2]		(7,4–7,6)[1]	9,2–11,0	$1{,}0\cdot10^{-2}$ – $4{,}5\cdot10^{-6}$
		1-1,5 месяца[3]				
HPO_4^{2-}	10 дней	1,5 месяца[2]		9,5–10,1	8,4–10,2	$1{,}0\cdot10^{-2}$ – $6{,}0\cdot10^{-7}$
		2-3 месяца[3]				
CO_3^{2-}	10 дней	2 месяца[2]		(7,9–8,1)[1]	более 12,0	$1{,}0\cdot10^{-3}$ – $3{,}0\cdot10^{-9}$
		3 месяца[3]				
$S_4O_6^{2-}$	7 дней	-		8,2–8,4	–	$1{,}0\cdot10^{-2}$ – $7{,}0\cdot10^{-6}$
$S_2O_3^{2-}$	5-7 дней	-		5,5–5,7	–	$1{,}0\cdot10^{-2}$ – $3{,}2\cdot10^{-5}$
S^{2-}	3-4 дня	10 дней[3]		(12,8±13,0)[1]	–	$1{,}0\cdot10^{-2}$ – $4{,}5\cdot10^{-7}$

[1]pH соответствует 100% мольной доле HCO_3^-; 99,8% мольной доле S^{2-}; 85,6% мольной доле SeO_3^{2-}; 65,0% мольной доле SO_3^{2-}. Проводили расчет активностей для SO_3^{2-}, SeO_3^{2-}, CO_3^{2-} в растворах $NaHCO_3$, S^{2-} с учетом констант диссоциации соответствующих кислот, брутто-концентрации ионов, активности ионов водорода, коэффициентов активности ионов, рассчитанных по уравнению Дебая-Хюккеля. [2]Ежедневная эксплуатация в течение 6-8 часов. [3]Ежедневная эксплуатация в течение 3-4 часов.

концентрациях ниже предельно допустимых. Потенциометрические методики не требуют сложной, длительной пробоподготовки, дорогостоящего оборудования и характеризуются достаточно высокой точностью определений. Полученные результаты согласуются с референтными методами анализа.

Пробоподготовка минеральной воды для определения гидрокарбонат-ионов состояла в доведении pH до 8,10±0,05, для определения сульфат-ионов состояла в доведении pH до 3,20±0,05, купажированного виноматериала для определения сульфит-ионов до 7,6±0,1. Предварительная подготовка сухофруктов (курага, изюм) для определения сульфит-ионов состояла в их замачивании в течении 40 минут в дистиллированной воде комнатной температуры, бразильских орехов, молока, творога, сыра, свеклы, картофеля – в озолении. Золу с установки переработки отходов ОАО «Могилевхимволокно» и отходы от ОАО «Могилевский ЗИВ» подготавливали путем многократной обработки концентрированной соляной кислотой при 70-90 ^{0}C.

В минеральной воде, в сточных водах отделения гальваники центрального ремонтного цеха ОАО «Могилевхимволокно» для определения цинка и кобальта создавали фоновую концентрацию KNCS. Пробоподготовка почвы для определения цинка и кобальта состояла в получении азотнокислых вытяжек и создании фоновой концентрации KNCS; пива – в кислотной обработке и выпаривании с целью получения сухого остатка, который обрабатывали раствором KNCS; водопроводной и минеральной воды для определения цинка и кобальта – в упаривании и создании фоновой концентрации KNCS. Технологический раствор от производства волокна Нитрон I перед определением в нем тиоцианат-ионов разбавляли в 200 раз.

В табл. 10 представлены в обобщенном виде некоторые результаты определения ионов в реальных объектах.

Выводы:

1. Установлена закономерность влияния длины трех алкильных радикалов при обменном центре ЧАС на аналитические характеристики ИСЭ, обратимых к большим по размеру ионам $Zn(NCS)_4^{2-}$, $Co(NCS)_4^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$: в ряду радикалов $CH_3{-}C_2H_5{-}C_4H_8{-}C_9H_{18}{-}C_{12}H_{23}{-}C_{16}H_{31}{-}C_{18}H_{35}$ происходит уменьшение пределов обнаружения и улучшение селективности до 2 и более порядков, что в совокупности явилось экспериментальным доказательством целесообразности использования более стерически затрудненных ионообменников, чем тетрабутиламмонийная ЧАС и иодид тринонилоктадециламмония.

2. Установлена закономерность влияния пространственной удаленности ароматического и обменного фрагментов в триметильной ЧАС, достигнутой путем введения в структуру ионообменников бутиленового или оксиэтильных спейсеров, на селективность и предел обнаружения для ИСЭ, обратимых к небольшим по размеру гидрофильным ионам SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, CO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, SeO_3^{2-} в отсутствие в мембранах гептилового эфира *n*-ТФАБ и при его введении.

Влияние стерической доступности обменного центра четвертичных

Таблица 10. Результаты определения ионов в различных объектах (выборочные данные)

Объект	Концентрация	Референтный метод	S_r, %	
			Потенциометрия	Референтный метод
Зола с установки переработки отходов ОАО «Могилевхимволокно»	Zn^{2+} 0,25±0,02 %, n=7 Co^{2+} 0,05±0,01 %, n=7	Zn^{2+} ААС, 0,20±0,06 %, n=5 Co^{2+} ААС, 0,032±0,004 %, n=5	6,5 10,0	24,2 16,1
Минеральная вода «Горецкая»	Co^{2+}0,008±0,002 %, n=5	Co^{2+} ААС, 0,010±0,002 %, n=5	14,4	16,1
Молоко	Zn^{2+} 3,4±0,1 мг/л, n=5 Co^{2+} 1,6±0,1 мг/л, n=5	Zn^{2+} АЭС,3,4±0,4 мг/л, n=5 Co^{2+} АЭС,1,7±0,3 мг/л, n=5	1,9 3,6	10,4 13,4
Сыр «Бофор»	Zn^{2+} 45±2 мг/кг, n=5 Co^{2+} 0,03±0,01мг/кг, n=5	Zn^{2+} АЭС, 45±2 мг/кг, n=5 Co^{2+} АЭС, 0,03±0,01 мг/кг, n=5	3,9 22,8	4,5 30,3
Свекла	Zn^{2+} 11,2±0,3 мг/кг, n=5 Co^{2+} 6,8±0,4 мг/кг, n=5	Zn^{2+} АЭС, 11,6±0,5 мг/кг, n=5 Co^{2+} АЭС, 6,5±0,5 мг/кг, n=5	1,9 5,2	3,6 7,1
Картофель	Zn^{2+} 5,9±0,3 мг/кг, n=5 Co^{2+} 1,5±0,1 мг/кг, n=5	Zn^{2+} АЭС, 5,2±0,4 мг/кг, n=5 Co^{2+} АЭС, 1,6±0,2 мг/кг, n=5	4,5 8,7	6,9 10,8
Пиво «Балтика 3»	Zn^{2+} 9,2±0,4 мг/кг, n=5 Co^{2+} 0,7±0,1 мг/кг, n=5	Zn^{2+} АЭС, 9,9±0,5 мг/кг, n=5 Co^{2+} АЭС, 0,8±0,1 мг/кг, n=5	3,6 14,3	4,4 17,9
Почва	Zn^{2+} 52±1 мг/кг, n=5 Co^{2+} 3,3±0,2 мг/кг, n=5	Zn^{2+} АЭС, 52±2 мг/кг, n=5 Co^{2+} АЭС, 3,8±0,3 мг/кг, n=5	1,7 5,5	2,8 7,2
Минеральная вода «Боржоми»	HCO_3^-, 3,9±0,3 г/л, n=8	Кислотно-основное титрование 4,1±0,2 г/л, n=4	5,7	1,5
Минеральная вода «Фрост»	SO_4^{2-}, 0,09±0,01 г/л, n=8	Гравиметрия 0,082±0,001 г/л, n=4	16,4	1,3
Виноматериал	SO_3^{2-}, 85±5 мг/л, n=5	Иодометрическое титрование 88±2 мг/кг, n=5	8,8	2,0
Бразильский орех	SeO_4^{2-}, 1850±50 мкг/100 г, n=4	Капиллярный электрофорез 1800±60 мкг/100 г, n=4	5,4	6,1
Раствор осадительной ванны с производства волокна Нитрон I (SCN^-, с помощью $Zn(NCS)_4^{2-}$-СЭ	1,124±0,003 моль/л, n=10	Иодометрическое титрование 1,13±0,01 моль/л, n=10	0,8	1,2

аммониевых солей особенно сильно проявляется на селективности электродов: изменение $\lg K^{Pot}(i, j)$ достигает 6 порядков при отсутствии в мембранах нейтрального переносчика и более 2 порядков при его введении при переходе от тринонилоктадецильной к 5(1,2,3-трилаурилокси)тетраоксиэтилбензилтриметиламмонийной четвертичной аммониевой соли, т.е. при введении в мембраны нейтрального переносчика эффект стерической доступности обменного центра заметно нивелирован, но сохраняется, что можно объяснить зарядом сольвата (–2), т.е. таким же, как у самого аниона и, следовательно, проявлением обнаруженного эффекта.

3. Взаимосвязь между размером двухзарядного иона, с одной стороны, и стерической доступностью обменного центра, пространственной удаленностью ароматического и обменного фрагментов, с другой стороны, на уменьшение предела обнаружения и увеличение селективности к мешающим хлорид-, бромид-, нитрат-ионам в ряду $S_2O_3^{2-} – SO_4^{2-} \approx SO_3^{2-} – S^{2-}$.

4. Изучено влияние природы пластификатора на аналитические характеристики электродов, обратимых к ионам $Co(NCS)_4^{2-}$, $Zn(NCS)_4^{2-}$, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, HPO_4^{2-}, SeO_4^{2-} и др.: для $Co(NCS)_4^{2-}$, $Zn(NCS)_4^{2-}$, SO_4^{2-}-, SeO_4^{2-}-селективных электродов необходимо использовать 1-бромнафталин (ε=5), что согласуется с теорией Фуосса; применение же в качестве пластификатора *о*-нитрофенилдецилового эфира (ε=24) для CO_3^{2-}, HPO_4^{2-}-селективных электродов – с теорией Борна. Соответствующий подбор пластификатора позволил уменьшить предел обнаружения и значения $\lg K^{Pot}(i, j)$ для этих сенсоров до 1 порядка.

Применение нового мембранного материала − поливинилхлорида, модифицированного *п*-трифторацетилбензоатными фрагментами позволило существенно увеличить время жизни электродов, например, работающих в кислой (SO_4^{2-}-селективный электрод, с 3 недель до 2 месяцев и более) и щелочной средах (HPO_4^{2-}- и CO_3^{2-}-селективные электроды, с 10 дней до 1,5 месяцев и более), по сравнению с таковыми, когда в мембраны непосредственно введен гептиловый эфир *п*-трифторацетилбензойной кислоты, т.к. было установлено, что образование его гидратной формы коррелирует с ухудшением аналитических характеристик электродов.

5. Дано теоретическое обоснование взаимосвязи между способом координации ионов SCN^- с катионами *d*-металлов и селективностью электродов, обратимых к $Zn(NCS)_4^{2-}$ и $Co(NCS)_4^{2-}$, что позволило достигнуть значений $K^{Pot}(Zn(NCS)_4^{2-}, Co(NCS)_4^{2-})$ и $K^{Pot}(Co(NCS)_4^{2-}, Zn(NCS)_4^{2-})$ на уровне 10^{-5}–10^{-3}.

Изучена лигандная функция для $Zn(NCS)_4^{2-}$- и $Co(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов. За счет создания фоновой концентрации ионов Zn^{2+} или Co^{2+} 1,0 моль/л и более достигнут наклон тиоцианатной функции, равный 120–125 мВ, и, главное, обнаружена и интерпретирована антигофмейстеровская селективность в присутствии мешающих перхлорат-ионов.

Рекомендации по практическому использованию результатов

Разработаны методики определения селена (в виде селенат-ионов), сульфат-, сульфит-, карбонат- (гидрокарбонат-), ионов цинка, кобальта в пищевых продуктах, водах различного происхождения, почве, тиоцианат-ионов – в слюне, которые не требуют дорогостоящего оборудования и расходных материалов, позволяют проводить определения на уровне предельно допустимых концентраций и не требуют сложной и длительной пробоподготовки, что может быть использовано в аналитических пищевых, химических лабораториях, в экологическом мониторинге и др..

Получен патент на изобретение №20216 «Способ прямого потенциометрического определения роданид-ионов пленочным тетрароданоцинкат-селективным электродом на фоне хлорида цинка» (Приложение Б). Точность определения тиоцианат-ионов описанным способом сопоставима с точностью титриметрического метода анализа (S_r около 1%).

Предложенная методика очистки пикриновой кислоты от динитрофенолов использовалась в разработке диагностического набора реагентов для определения креатинина по реакции Яффе и являлась одним из этапов выполнения хозяйственного договора № 46883 «Усовершенствование состава диагностических наборов реактивов для гематологических исследований» с научно-техническим производственным кооперативом «Анализ Х» (г. Минск; научный руководитель – Матвейчук Ю.В.; Приложение В). Объем финансирования на 2017–2018 год 40 000 бел.руб (20000 долларов США). Предложены модифицированные методики очистки новых четвертичных аммониевых солей (полиоксиэтильных, ДЦФБТМ).

Применен новый мембранный материал с повышенной химической устойчивостью в кислых и щелочных средах – поливинилхлорид, модифицированный *п*-трифторацетилбензоатными фрагментами, синтез которого описан в патенте на изобретение № 22916 «Способ получения химически модифицированного поливинилхлорида с трифторацетилбензоатными группами». По данной заявке получено положительное решение от 06.12.2019 на выдачу патента (Приложение Г). Использование данного материала позволило существенно увеличить время жизни электродов по сравнению с ИСЭ, содержащими в составе мембран ГЭ *п*-ТФАБК.

Также получен акт о межлабораторных испытаниях методики прямого потенциометрического определения цинка в молоке и сыре в аналитической пищевой лаборатории УО «Могилевский государственный университет продовольствия» (Приложение Д).

Результаты диссертационной работы были использованы в учебном процессе химического факультета БГУ при чтении курса лекций и проведении семинарских занятий по дисциплине «Инновационная деятельность в прикладной аналитической химии» для специальности 1-31 80 06 «Химия» (магистратура) в 2018-2019 уч.г. (учебная программа от 22.06.2018, регистрационный № УД-5958/уч.) (Приложение Е).

Также селенит-, гидрофосфат-, сульфат-, сульфит-, карбонат-селективные электроды могут применяться для входного контроля качества сырья. Получены соответствующие акты об опытно-промышленных испытаниях указанных электродов от ООО «Научно-производственный центр Химмедсинтез» (г. Минск) (Приложение Ж).

Получен акт об испытании сульфат-, цинк-, кобальт-селективных электродов для определения концентрации металлов и сульфат-ионов (серной кислоты) в сточных водах отделения гальваники центрального ремонтного цеха ремонтно-механического производства ОАО «Могилевхимволокно» (Приложение З).

Результаты работы изложены в следующих основных публикациях:

Монографии

1. 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.

2. **Матвейчук, Ю.В.** Ионоселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей, обратимые к двухзарядным неорганическим анионам / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, Е.Б. Окаев. – Минск: БГУ, 2018. – 239 с. ISBN 978-985-566-508-4.

Статья в коллективной монографии

3. Рахманько, Е.М. Ионоселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей, обратимые к роданидным комплексам цинка и кобальта, и их применение в химическом анализе / Е.М. Рахманько, М.Я. Таразевич, **Ю.В. Матвейчук** // Химия новых материалов и биологически активных веществ: коллективная монография; под общ. ред. Д.В. Свиридова. – Минск: БГУ, 2016. – С. 98–115. ISBN 978-985-566-339-4.

Статьи в научных журналах

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

5. Рахманько, Е.М. Изучение селективности цинк- и кобальтроданидных электродов к роданид-ионам в присутствии ClO_4^- и NO_3^- / Е.М. Рахманько, **Ю.В. Матвейчук**, В.В. Ясинецкий // Методы и объекты хим. анализа. − 2014. – Т. 9, № 2. – С. 95−100. DOI: 10.17721/moca.2014.95-100.

6. Влияние концентрации хлорида кобальта на селективность тетрароданокобальтат-селективного электрода к роданид-ионам / Е.М. Рахманько, **Ю.В. Матвейчук**, Л.С. Станишевский, В.В. Ясинецкий // Журн. аналит. химии. – 2014. − Т. 69, №1. – С. 35−39. DOI: 10.7868/S0044450214010137.

Influence of cobalt chloride concentration on the selectivity of a tetrathiocyanocobaltate-selective electrode to thiocyanate / E.M. Rakhman'ko, **Yu.V. Matveichuk**, L.S. Stanishevskii, V.V. Yasinetskii // J. Anal. Chem. – 2014. – Vol. 69, №1. – P. 31−35. DOI:10.1134/S1061934814010122.

7. Влияние природы четвертичной аммониевой соли и пластификатора на селективность и нижний предел обнаружения электродами, обратимыми к

двухзарядным анионам / Е.М. Рахманько, **Ю.В. Матвейчук**, Л.С. Станишевский, В.В. Ясинецкий // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. − 2014. − №2. − С.14−18.

8. **Матвейчук, Ю.В.** Роданидные комплексы *d*-металлов: изучение водных растворов методами УФ-, видимой и ИК-спектрометрии / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, В.В. Ясинецкий // Журн. неорг. химии.− 2015. − Т. 60, № 1. − С. 106−111. DOI: 10.7868/S0044457X15010079.

Matveichuk, Yu.V. Thiocyanate complexes of *d*-metals: study of aqueous solutions by UV, visible, and IR spectrometry / Yu.V. Matveichuk, E.M. Rakhman'ko, V.V. Yasinetskii // Rus. J. Inorg. Chem. – 2015. − Vol. 60, № 1. − P. 100–104. DOI:10.1134/S0036023615010076.

9. Рахманько, Е.М. Влияние строения роданидных комплексов *d*-металлов на селективность тетрароданокобальтат- и тетрароданоцинкат-селективных электродов / Е.М. Рахманько, **Ю.В. Матвейчук**, В.В. Ясинецкий // Журн. аналит. химии. – 2015. − Т. 70, № 2. – С. 161–168. DOI: 10.7868/S0044450215020140.

Rakhman'ko, E.M. Effect of the structure of *d*-metal rhodanide complexes on the selectivity of tetrarhodanocobaltate- and tetrarhodanozincate-selective electrodes / E.M. Rakhman'ko, **Yu.V. Matveichuk**, V.V. Yasinetskii // J. Anal. Chem. – 2015. – Vol. 70, № 2. − P. 178−185. DOI: 10.1134/S1061934815020148.

10. Оксалатселективный электрод и его применение в анализе / Е.М. Рахманько, **Ю.В. Матвейчук**, Л.С. Станишевский, В.В. Ясинецкий // Журн. аналит. химии. – 2015. − Т. 70, № 7. – С. 758−763. DOI: 10.7868/S0044450215070130.

An oxalate-selective electrode and its application to analysis / E.M. Rakhman'ko, **Yu.V. Matveichuk**, L.S. Stanishevskii, V.V. Yasinetskii // J. Anal. Chem. – 2015. – Vol. 70, № 7. − P. 873−878. DOI: 10.1134/S1061934815070126.

11. Рахманько, Е.М. Определение содержания сульфат-ионов в питьевой и минеральных водах и оксалат-ионов в чае методом прямой потенциометрии / Е.М. Рахманько, **Ю.В. Матвейчук** // Методы и объекты хим. анализа. − 2015. – Т. 10, № 2. – С. 61−66. DOI: 10.17721/moca.2015.61-66.

12. Влияние нейтрального переносчика на функционирование оксалат- и сульфат-селективных электродов / Е.М. Рахманько, **Ю.В. Матвейчук**, Л.С. Станишевский, В.В. Ясинецкий // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. − 2015. − №2. − С.19−24.

13. Рахманько, Е.М. Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей и природы пластификатора на характеристики электродов, обратимых к двухзарядным анионам / Е.М. Рахманько, **Ю.В. Матвейчук** // Изв. высших учеб. завед. Химия и хим. технология. − 2016. − Т. 59, № 1. – С. 9−13. DOI:10.6060/tcct.20165901.5160.

14. **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 / Ю.В. Матвейчук // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. − 2016. − №1. – С. 33−38.

15. **Матвейчук, Ю.В.** Применение $Zn(NCS)_4^{2-}$- и $Co(NCS)_4^{2-}$-селективных электродов в анализе природных объектов и продуктов питания / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Журн. аналит. химии. – 2016. − Т. 71, № 5. – С. 513−518. DOI: 10.7868/S0044450216030075.

Matveichuk, Yu.V. Application of $Zn(NCS)_4^{2-}$- and $Co(NCS)_4^{2-}$-selective electrodes to the analysis of natural objects and foods / Yu.V. Matveichuk, E.M. Rakhman'ko // J. Anal. Chem. – 2016. − Vol. 71, № 5. − P. 490–495. DOI: 10.1134/S1061934816030059.

16. **Матвейчук, Ю.В.** Новые пленочные молибдат- и вольфрамат-селективные электроды на основе высших ЧАС с различной стерической доступностью обменного центра / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, В.В. Жилко // Методы и объекты хим. анализа. − 2017. – Т. 12, №1. – С. 24–30. DOI:10.17721/moca.2017.24-30.

17. **Матвейчук, Ю.В.** ИК-Фурье-спектроскопическое исследование растворов вольфрамата и молибдата натрия в широком диапазоне pH / Ю.В. Матвейчук // Изв. высших учеб. завед. Химия и хим. технология. − 2017. − Т. 60, № 1. − С. 56−63. DOI:10.6060/tcct.2017601.5335.

18. **Матвейчук, Ю.В.** Роданидные комплексы *d*-металлов: изучение влияния концентрации KNCS и NH_4Cl на способ координации ионов SCN^- методом ИК-Фурье-спектрометрии / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Изв. высших учеб. завед. Химия и хим. технология. – 2017. – Т. 60, № 7. – С. 34–41. DOI:0.6060/tcct.2017607.5553.

19. **Matveichuk, Yu.V.** Influence of $ZnCl_2$ concentration on the selectivity of a $Zn(NCS)_4^{2-}$-selective electrodes and its application for determination SCN^- ions in industrial solutions / Yu.V. Matveichuk, E.M. Rakhman'ko // J. Chil. Chem. Soc. – 2017. – Vol. 62, №2. – P. 3478–3482. DOI:10.4067/S0717-97072017000200011.

20. Молибдат-селективный электрод на основе высших четвертичных аммониевых солей / Е.М. Рахманько, **Ю.В. Матвейчук**, А.Д. Копырин, Н.В. Потапкин // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. − 2017. − №2. – С. 44–50.

21. **Matveichuk, Yu.V.** Influence of the QAS nature and size of a doubly charged hydrophilic inorganic ions on the analytical characteristics of $S_4O_6^{2-}$, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ selective electrodes / Yu.V. Matveichuk, E.M. Rakhman'ko // Anal. Chem. Lett. – 2017. – Vol. 7, №5. – P. 647–654. DOI:10.1080/22297928.2017.1395296.

22. **Matveichuk, Yu.V.** Higher quaternary ammonium salts with the sterically accessible exchange center: application for development of selenate selective electrodes / Yu.V. Matveichuk, E. M. Rakhman'ko // Madridge J. Anal. Sci. Instrum. – 2017. – Vol. 2, №1. – P. 35–40. DOI:10.18689/mjai-1000108.

23. Тетрароданоцинкат- и тетрароданокобальтат-селективные электроды с низкими пределами обнаружения / **Ю.В. Матвейчук**, Е.М. Рахманько, Е.Б. Окаев, В.В. Жилко // Журн. Белор. гос. ун-та. Химия. − 2017. – № 2. – С. 78−84.

24. **Матвейчук, Ю.В.** Влияние природы четвертичной аммониевой соли и добавки нейтрального переносчика на аналитические характеристики сульфатселективных электродов / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, Е.Б. Окаев //

Журн. аналит. химии. – 2018. − Т. 73, № 4. – С. 289−297. DOI:10.7868/S0044450218040060.

Matveichuk, Yu.V. Effect of the nature of a quaternary ammonium salt and the addition of a neutral carrier on analytical characteristics of sulfate-selective electrodes / Yu.V. Matveichuk, E.M. Rakhman'ko, E.B. Okaev // J. Anal. Chem. – 2018. – Vol. 73, № 4. – P. 374–382. DOI:10.1134/S1061934818040081.

25. **Матвейчук, Ю.В.** Карбонатселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей с повышенной стерической доступностью обменного центра / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, Е.Б. Окаев // Журн. аналит. химии. – 2018. – Т. 73, № 7. – С. 536–544. DOI:10.7868/S0044450218070083.

Matveichuk, Yu.V. Carbonate-selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts with increased steric accessibility of the exchange site / Yu.V. Matveichuk, E.M. Rakhman'ko, E.B. Okaev // J. Anal. Chem. – 2018. – Vol. 73, № 7. – P. 719–727. DOI:10.1134/S1061934818030097.

26. **Матвейчук, Ю.В.** Высшие четвертичные аммониевые соли со стерически затрудненным обменным центром: применение в разработке ионселективных электродов, обратимых к тиоцианатным комплексам металлов / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Журн. аналит. химии. – 2018. − Т. 73, № 12. – С. 922–933. DOI: 10.1134/S0044450218100055.

Matveichuk, Yu.V. Higher quaternary ammonium salts with a sterically hindered exchange center: application to the development of ion selective electrodes reversible to metal thiocyanate complexes / Yu.V. Matveichuk, E.M. Rakhman'ko // J. Anal. Chem. – 2018. – Vol. 73, № 12. – P. 1154–1164. DOI:10.1134/S1061934818100052.

27. **Matveichuk, Yu.** Hydration of *p*-trifluoroacetyl benzoic acid heptyl ester: how it affects analytical characteristics of sulphate selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts / Yu. Matveichuk, Ya. Akayeu, E. Rakhman'ko // Chem. Papers. − 2018. − Vol. 72, № 2. − P. 509–514. DOI:10.1007/s11696-017-0294-5.

28. Ion-selective electrodes based on long-chain quaternary ammonium salts with enhanced steric accessibility, and their application for determination of hydrophilic double-charged inorganic anion / **Yu. Matveichuk**, E. Rakhman'ko, Ya. Akayeu, D. Stanishevskii // Chem. Papers. − 2018. − Vol. 72, № 3. − P. 731–739. DOI:10.1007/s11696-017-0320-7.

29. **Matveichuk, Yu.** Chemically modified (poly)vinyl chloride with built-in-neutral carrier function as a new material for ion selective electrodes / Yu. Matveichuk, E. Rakhman'ko, Ya. Akayeu // Chem. Papers. − 2018. − Vol. 72, № 5. − P. 1315–1323. DOI:10.1007/s11696-017-0356-8.

30. **Matveichuk, Yu.V.** A new molybdate-selective electrode based on higher quaternary ammonium salts / Yu.V. Matveichuk // Madridge J. Anal. Sci. Instrum. – 2018. – Vol. 3, №1. – P. 68–72. DOI: 10.18689/mjai-1000113.

31. **Matveichuk, Yu.V.** New selenite selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts / Yu.V. Matveichuk // Anal. Chem. Lett. − 2018. − Vol. 8, № 4. − P. 428–436. DOI:10.1080/22297928.2018.1465471.

32. **Матвейчук, Ю.В.** Лигандная функция ионоселективных электродов,

обратимых к тиоцианатным комплексам цинка и кобальта: причины возникновения, математическое описание и аналитическое применение / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Журн. аналит. химии. – 2019. − Т. 74, № 7. – С. 551−557. DOI: 10.1134/S0044450219050062.

Matveichuk, Yu.V. Ligand function of ion-selective electrodes reversible to zinc and cobalt thiocyanate complexes: causes of formation, mathematical description, and analytical applications / Yu.V. Matveichuk, E.M. Rakhman'ko // J. Anal. Chem. – 2019. – Vol. 74, № 7. – P. 715–721. DOI:10.1134/S106193481905006X.

33. **Матвейчук, Ю.В.** Нитрат-селективный электрод и его применение в анализе овощей и минеральных вод / Ю.В. Матвейчук // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2019. – Т. 62, № 9. – С. 20–26. DOI:10.6060/ivkkt.20196209.6004.

34. **Матвейчук, Ю.В.** Изучение гидратации и распределения трифторацетофенона и его производных в системе гексан-вода / Ю.В. Матвейчук // Журн. Белор. гос. ун-та. Химия. − 2019. – № 1. – С. 51−58.

35. **Матвейчук, Ю.В.** Обоснование выбора производных трифторацетофенона для изготовления мембран сульфат- и карбонат-селективных электродов / Ю.В. Матвейчук // Журн. аналит. химии. – 2019. − Т. 74, № 8. – С. 606−612. DOI: 10.1134/S0044450219080127.

Matveichuk, Yu.V. Substantiation of the selection of trifluoroacetophenone derivatives for the manufacture of membranes of sulfate- and carbonate-selective electrodes / Yu.V. Matveichuk // J. Anal. Chem. – 2019. – Vol. 74, № 8. – P. 794–799. DOI:10.1134/S1061934819080124.

36. **Матвейчук, Ю.В.** Пикриновая кислота: ее экстракционная очистка от динитрофенолов и аналитическое применение / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. − 2019. – Т. 55, №1. – С. 46–52.

37. **Матвейчук, Ю.В.** Селенат-селективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей со стерически доступным обменным центром / Ю.В. Матвейчук // Вопросы химии и хим. технологии. – 2019. – №4. – Р. 80–88. DOI: 10.32434/0321-4095-2019-125-4-80-88.

38. **Матвейчук, Ю.В.** Влияние природы пластификатора на характеристики ионоселективных электродов, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам / Ю.В. Матвейчук // Изв. вузов. Химия и хим. технология. − 2020. − Т. 63, № 1. – С. 18–22. DOI:10.6060/ivkkt.20206301.6019.

39. **Матвейчук, Ю.В.** Тиоцианат-селективный электрод и его аналитическое применение / Ю.В. Матвейчук // Журн. аналит. химии. – 2020. − Т. 75, № 5. – С. 458−465. DOI: 10.31857/S004445022005014X.

Matveichuk, Yu.V. Thiocyanate-selective electrodes and its analytical application / Yu.V. Matveichuk // J. Anal. Chem. – 2020. – Vol. 75, № 5. – P. 662–668. DOI:10.1134/S1061934820050123.

40. **Матвейчук, Ю.В.** Анионообменная экстракция двухзарядных анионов высшими четвертичными аммониевыми солями с различной стерической доступностью обменного центра / Ю.В. Матвейчук, Д.В. Станишевский // Журн. аналит. химии. – 2020. − Т. 75, № 6. – С. 496−501. DOI: 10.31857/S0044450220040106.

Matveichuk, Yu.V. Anion-Exchange Extraction of Doubly Charged Anions by Higher Quaternary Ammonium Salts with Different Steric Accessibility of the Exchange Center / Yu.V. Matveichuk, D.V. Stanishevskii // J. Anal. Chem. – 2020. – Vol. 75, № 6. – P. 711–716. DOI: 10.1134/S1061934820040097.

Статьи в сборниках статей и материалов конференций

41. Влияние строения роданидных комплексов Zn, Co(II), Cd, Hg(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II) на селективность кобальт- и цинкроданидных электродов / Е.М. Рахманько, **Ю.В. Матвейчук**, В.В. Ясинецкий, Л.П. Максе // Аналитика РБ–2013: сб. ст. Третьей Респ. науч. конф. по аналит. химии / Бел. гос. ун-т [и др.]; редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск, 2013. – С.28−36.

42. Рахманько, Е.М. Влияние состава мембран на аналитические характеристики электродов, обратимых к двухзарядным анионам / Е.М. Рахманько, **Ю.В. Матвейчук**, В.В. Ясинецкий // Аналитика РБ–2013: сб. ст. Третьей Респ. науч. конф. по аналит. химии / редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. − Минск, 2013. − С.37−42.

43. Рахманько, Е.М. Вольфрамат-селективные электроды на основе высших ЧАС / Е.М. Рахманько, А.Д. Копырин, **Ю.В. Матвейчук** // Аналитика РБ–2015: сб. ст. Четвертой Респ. науч. конф. по аналит. химии, 15−16 мая 2015 / Бел. гос. ун-т [и др.]; редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск, 2015. – С. 5−9.

44. **Матвейчук, Ю.В.** Новые кобальт- и цинкроданидные электроды на основе высших ЧАС и их применение в анализе / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Аналитика РБ–2015: сб. ст. Четвертой Респ. науч. конф. по аналит. химии, 15−16 мая 2015 / Бел. гос. ун-т [и др.]; редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск, 2015. – С. 10−14.

45. Рахманько, Е.М. Определение содержания сульфат-ионов в питьевой и минеральных водах и оксалат-ионов в чае методом прямой потенциометрии / Е.М. Рахманько, **Ю.В. Матвейчук** // Химия и экология-2015: материалы Междунар. научно-практ. конф. / редкол.: Евдокимова Н.Г. [и др.]. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2015. − С. 240−244.

46. **Матвейчук, Ю.В.** Молибдат- и вольфрамат-селективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей / Ю.В. Матвейчук // Аналитика Сибири и Дальнего Востока: материалы X Всерос. конф. с междунар. участием, Барнаул, 12−17 сентября 2016 / Алт. гос. ун-т; председ. А.И. Сапрыкин. – Барнаул: Изд-во Алт. ГУ, 2016. – С. 89.

47. **Матвейчук, Ю.В.** Новые четвертичные аммониевые соли: применение в ионометрии / Ю.В. Матвейчук, Е.Б. Окаев // Химические технологии функциональных материалов: материалы III Междунар. Рос.-Казах. научно-практич. конф. − Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2017. − С. 20−23.

48. **Матвейчук, Ю.В.** Влияние природы пластификатора и высших четвертичных аммониевых солей на аналитические характеристики гидрофосфат-селективных электродов / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции, медицинской лабораторной диагностике и преподавании: сб. науч. ст. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред.: Е.М. Рахманько, А.Л. Гулевича. − Минск: Колорград, 2017. − С. 4−9.

49. **Матвейчук, Ю.В.** Новые молибдат- и вольфрамат-селективные электроды на основе стерически доступных высших четвертичных аммониевых солей / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, Д.В. Станишевский // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции, медицинской лабораторной диагностике и преподавании: сб. науч. ст. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред.: Е.М. Рахманько, А.Л. Гулевича. – Минск: Колорград, 2017. – С. 10−15.

50. Селенат-селективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей / **Ю.В. Матвейчук**, Е.М. Рахманько, Е.Б. Окаев, Д.В. Станишевский // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции, медицинской лабораторной диагностике и преподавании: сб. науч. ст. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред.: Е.М. Рахманько, А.Л. Гулевича. – Минск: Колорград, 2017. – С. 16−22.

51. **Матвейчук, Ю.В.** Влияние природы четвертичных аммониевых солей на аналитические характеристики ионоселективных электродов, обратимых к сульфит- и тиосульфат-ионам / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, Д.В. Станишевский // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции, медицинской лабораторной диагностике и преподавании: сб. науч. ст. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред.: Е.М. Рахманько, А.Л. Гулевича. – Минск: Колорград, 2017. – С. 23−28.

52. **Матвейчук, Ю.В.** О сольватации кислородсодержащих неорганических ионов гептиловым эфиром *п*-трифторацетилбензойной кислоты / Ю.В. Матвейчук // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции, медицинской лабораторной диагностике и преподавании: сб. науч. ст. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред.: Е.М. Рахманько, А.Л. Гулевича. − Минск: Колорград, 2017. − С. 29−34.

53. Влияние стерической доступности обменного центра высших ЧАС на аналитические характеристики селенит-селективных электродов / **Ю.В. Матвейчук**, Е.М. Рахманько, Е.Б. Окаев, Д.В. Станишевский // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции, медицинской лабораторной диагностике и преподавании: сб. науч. ст. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред.: Е.М. Рахманько, А.Л. Гулевича. – Минск: Колорград, 2017. – С. 35−40.

54. **Матвейчук, Ю.В.** Влияние природы заместителей в трифторацетофеноне на селективность сульфат- и карбонат-селективных электродов / Ю.В. Матвейчук // Аналитика РБ–2018: сб. ст. Шестой Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 16–19 мая 2018 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред. Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск: ООО «Колорград», 2018. – С. 19–22.

55. **Матвейчук, Ю.В.** Экстракционно-фотометрическое и титриметрическое определение чистоты высших четвертичных аммониевых солей / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Аналитика РБ–2018: сб. ст. Шестой Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 16–19 мая 2018 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред. Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск: ООО «Колорград», 2018. – С. 23–24.

56. **Матвейчук, Ю.В.** Карбонат-селективный на основе «сверхстерически»

доступных высших четвертичных аммониевых солей / Ю.В. Матвейчук // Аналитика РБ–2018: сб. ст. Шестой Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 16–19 мая 2018 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред. Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск: ООО «Колорград», 2018. – С. 28–30.

57. **Матвейчук, Ю.В.** Изучение гидратации производных трифторацетофенона / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Аналитика РБ–2018: сб. ст. Шестой Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 16–19 мая 2018 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред. Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск: ООО «Колорград», 2018. – С. 65–67.

58. **Матвейчук, Ю.В.** Применение производных трифторацетофенона в разработке ионоселективных электродов, обратимых к гидрофильным двухзарядным анионам / Ю.В. Матвейчук // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции и медицинской лабораторной диагностике: сб. науч. ст. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред. В.В. Егорова, А.Л. Гулевича. − Минск: Колорград, 2018. − С. 80−88.

59. **Матвейчук, Ю.В.** Очистка пикриновой кислоты и ее применение для определения креатинина / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Аналитика РБ–2018: сб. ст. Шестой Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 16–19 мая 2018 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред. Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск: ООО «Колорград», 2018. – С. 25–27.

60. **Матвейчук, Ю.В.** Экстракционная очистка высших четвертичных аммониевых солей / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции и медицинской лабораторной диагностике: сб. науч. ст. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред. В.В. Егорова, А.Л. Гулевича. − Минск: Колорград, 2018. − С. 114−119.

61. **Матвейчук, Ю.В.** Очистка пикриновой кислоты от динитрофенолов и ее применение / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции и медицинской лабораторной диагностике: сб. науч. ст. / Бел. гос. ун-т [и др.]; под ред. В.В. Егорова, А.Л. Гулевича. − Минск: Колорград, 2018. − С. 120−129.

62. **Матвейчук, Ю.В.** Применение ионометрического метода в анализе пищевых продуктов / Ю.В. Матвейчук // Инновационные материалы и технологии: материалы докладов Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых / Бел. гос. технол. ун-т; гл. ред. И.В. Войтов. – Минск: БГТУ, 2019. – С. 130–132.

Тезисы докладов

63. Рахманько, Е.М. Разработка суперселективных аналитических систем для определения роданид-ионов / Е.М. Рахманько, **Ю.В. Матвейчук,** В.В. Ясинецкий // Аналитика РБ–2013: тез. докл. Третьей Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 17–18 мая 2013 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. − Минск, 2013. – С. 32.

64. ИК-спектроскопическое исследование комплексообразования в водных растворах роданидов *d*-металлов / Е.М. Рахманько, **Ю.В. Матвейчук**, В.В. Ясинецкий, Л.П. Максе // Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения): тез. докл. VIII Всерос. школы-конф.

молодых ученых, Иваново, 7–11 октября 2013 г. / Рос. академия наук [и др.]. − Иваново, 2013. – С. 55−56.

65. Rakhman’ko, E.M. *d*-Metal thiocyanate complexes: effect of the structure on the anion exchange extraction by quaternary ammonium salts / E.M. Rakhman’ko, **Yu.V. Matveichuk** // Sviridov Readings 2015: 7[th] Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Education, Minsk, Belarus, 7−11 April, 2015: Book of Abstr. – Minsk: Krasico-Print, 2015. – P. 109.

66. **Матвейчук, Ю.В.** Сольватирующая добавка − гептиловый эфир *n*-трифторацетилбензойной кислоты: влияние на характеристики ионоселективных электродов на основе высших ЧАС, обратимых к гидрофильным двухзарядным анионам / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // XII Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам»: тез. докл., Иваново, 29 июня − 03 июля 2015 г. / Федерал. агентство науч. орг. [и др.]. – Иваново, 2015. − С. 19.

67. **Матвейчук, Ю.В.** Состояние молибдат- и вольфрамат-ионов в водных растворах: изучение методами ИК-Фурье-спектроскопии и компьютерного моделирования в программах VISUAL MINTEQ и HYDRA/MEDUSA / Ю.В. Матвейчук // Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения): тез. докл. X Всерос. школы-конф. молодых ученых, Иваново, 26–30 октября 2015 г. / Федер. агентство науч. орг. [и др.]. − Иваново, 2015. – С. 36−37.

68. Рахманько, Е.М. Влияние стерической доступности обменного центра высших ЧАС и природы пластификатора на характеристики электродов, обратимых к гидрофильным двухзарядным анионам / Е.М. Рахманько, **Ю.В. Матвейчук** // Аналитика РБ−2015: сб. тез. докл. Четвертой Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 15 – 16 мая 2015 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. − Минск, 2015. − С. 22.

69. **Матвейчук, Ю.В.** Влияние гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты на аналитические характеристики сульфат-селективных электродов / Ю.В. Матвейчук // Аналитика РБ–2017: сб. тез. докл. Пятой Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 19-20 мая 2017 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск: Изд. центр БГУ, 2017. – С. 16–17.

70. Гидрофосфат-селективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей со стерически доступным обменным центром / **Ю.В. Матвейчук**, Е.М. Рахманько, Е.Б. Окаев, Д.С. Рассадина // Аналитика РБ–2017: сб. тез. докл. Пятой Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 19-20 мая 2017 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск: Изд. центр БГУ, 2017. – С. 18–19.

71. Влияние состава мембран на электрохимические свойства молибдат-селективных электродов / **Ю.В. Матвейчук**, Е.М. Рахманько, Е.Б. Окаев, Д.В. Станишевский // Аналитика РБ–2017: сб. тез. докл. Пятой Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 19–20 мая 2017 г. / Бел. гос. ун-т [и др.];

редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск: Изд. центр БГУ, 2017. – С. 24–25.

72. **Матвейчук, Ю.В.** Новые сульфат-селективные электроды на основе стерически незатрудненных ЧАС / Ю.В. Матвейчук, Е.Б. Окаев, Е.М. Рахманько // Аналитика РБ–2017: сб. тез. докл. Пятой Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 19–20 мая 2017 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск: Изд. центр БГУ, 2017. – С. 36–37.

73. Сульфит-селективные электроды на основе высших ЧАС со стерически незатрудненным обменным центром / **Ю.В. Матвейчук**, Е.М. Рахманько, Е.Б. Окаев, А.С. Семашко // Аналитика РБ–2017: сб. тез. докл. Пятой Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 19–20 мая 2017 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск: Изд. центр БГУ, 2017. – С. 40–41.

74. **Матвейчук, Ю.В.** Гептиловый эфир *п*-трифторацетилбензойной кислоты – сольватирующая добавка в мембранах ионоселективных электродов, обратимых к двухзарядным неорганическим ионам / Ю.В. Матвейчук // Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения): тез. докл. XI Всерос. школы-конф. молодых ученых, Иваново, 30 октября – 4 ноября 2017 г. / Федер. агентство науч. орг. [и др.]. − Иваново, 2017. – С. 78.

Патенты

75. Способ прямого потенциометрического определения роданид-ионов пленочным 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; заявитель Белорусский государственный университет. – № а 20121804; заявл. 21.12.2012; опубл. 30 июня 2013 г. // Афіцыйны бюл. – 2016. – Т. 111, № 4. – С. 156.

76. Способ получения химически модифицированного поливинилхлорида с трифторацетилбензоатными группами: пат. 22916 Респ. Беларусь, МПК C 08G 2/32 Окаев Е.Б., **Матвейчук Ю.В.,** Рахманько Е.М.; заявитель Белорусский государственный университет. – № а 20180023; заявл. 24.01.2018; опубл. 30 июня 2018 г. // Афіцыйны бюл. – 2020. – Т. 133, № 2. – С. 84.