

# Изучение селективности цинк- и кобальтроданидных электродов к роданид-ионам в присутствии $\text{ClO}_4^-$ и $\text{NO}_3^-$

Е.М. Рахманько<sup>1</sup>, Ю.В. Матвейчук<sup>2</sup>, В.В. Ясинецкий<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Могилевский государственный университет продовольствия, пр-кт Шмидта, 3, 212027, Могилев, Беларусь; e-mail: Yu\_Matveychuk@mail.ru

Поступила: 10 сентября 2013 г / Принята к публикации: 21 мая 2014 г.

*Изучено влияние фоновой концентрации  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{CoCl}_2$  на селективность  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ и  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ -СЭ на основе триметильной и триниолоктадецильной ЧАС к  $\text{SCN}^-$  в присутствии мешающих нитрат- и перхлорат-ионов. Введение в раствор  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{CoCl}_2$  фиксирует цинк и кобальт, вышедшие из мембраны, в виде роданидных комплексов, которые обладают высоким анионообменным сродством к ЧАС по сравнению с ацидокомплексами с конкурирующими анионами. Введение в раствор 3.5 моль/л  $\text{CoCl}_2$  увеличивает селективность к  $\text{SCN}^-$  на 4 порядка; введение в раствор 5.0 моль/л  $\text{ZnCl}_2$  увеличивает селективность к  $\text{SCN}^-$  на 5 порядков для электродов на основе триметильной ЧАС. Показано, что для электродов на основе триниолоктадецильной ЧАС селективность увеличивается на 6 и 5 порядков для  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ (5.0 моль/л фон  $\text{ZnCl}_2$ ) и  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ -СЭ (3.5 моль/л фон  $\text{CoCl}_2$ ), соответственно.*

**E.M. RAKHMAN'KO, Yu.V. MATVEICHUK, V.V. YASINETSKI. STUDYING OF SELECTIVITY OF ZINC AND COBALT THIOCYANATE ELECTRODES TO THIOCYANATE IONS IN PRESENCE  $\text{ClO}_4^-$  AND  $\text{NO}_3^-$ .** The effect of background concentration  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{CoCl}_2$  on selectivity of  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -SE and  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ -SE based on trimethyl and trinonyloctadecylammonium QAS to  $\text{SCN}^-$  in the presence of interfering nitrate and perchlorate ions have been studied. Introduction in solution  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{CoCl}_2$  fixes zinc and cobalt coming out of the membrane as a thiocyanate complexes, which have a high affinity for anion exchange QAS acidocomplexes compared with competing anions. Introduction in solution 3.5 mol/l  $\text{CoCl}_2$  increases the selectivity to  $\text{SCN}^-$  on 4 orders, the introduction in solution 5.0 mol/l  $\text{ZnCl}_2$  increases the selectivity for  $\text{SCN}^-$  on 5 orders for electrodes based on trimethyl QAS. It is shown that the electrodes based on trinonyloctadecylammonium QAS selectivity increases on 6 and 5 orders of  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -SE (5.0 mol/l background  $\text{ZnCl}_2$ ) and  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ -SE (3.5 mol/l background  $\text{CoCl}_2$ ).

**Ключевые слова:** потенциометрия, селективность, тетрароданоцинкат- и тетрароданокобальтат-селективный электрод.

**Keywords:** potentiometry, selectivity, tetrathiocyanozincate and tetrathiocyanocobaltate-selective electrode.

## Введение

В предыдущих работах [1, 2] была изучена селективность  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ -селективного электрода на основе 3.4.5-трисдодецилоксибензилтриметиламмония как в отсутствие в фоне  $\text{CoCl}_2$ , так и на фоне постоянной концентрации  $\text{CoCl}_2$ . В качестве мешающих были выбраны наиболее гидрофобные минеральные ионы – перхлораты, которые занимают первое место в ряду селективности Гоффмейстера  $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$  и в присутствии которых разработанные электроды имеют низкую селективность к  $\text{SCN}^-$ , и дополнительно нитрат-ионы. Получены следующие

значения коэффициентов потенциометрической селективности  $K_{\text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}}$ : в отсутствие в растворе  $\text{CoCl}_2$   $7.6 \cdot 10^{-1}$ ; на фоне 0.01 моль/л  $\text{CoCl}_2$  –  $2.9 \cdot 10^{-2}$ ; на фоне 0.1 моль/л  $\text{CoCl}_2$  –  $1.5 \cdot 10^{-3}$ ; на фоне 1.0 моль/л  $\text{CoCl}_2$  –  $2.6 \cdot 10^{-4}$ ; на фоне 3.5 моль/л  $\text{CoCl}_2$  –  $8.8 \cdot 10^{-5}$ .

В данной работе изучена селективность  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ к  $\text{SCN}^-$  в присутствии  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{NO}_3^-$ , а также  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ -СЭ к  $\text{SCN}^-$  в присутствии  $\text{NO}_3^-$ . Определение  $K_{\text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}}$  и  $K_{\text{SCN}^-, \text{NO}_3^-}^{\text{Pot}}$  проводили не только для электродов на основе 3.4.5-трисдодецилоксибензилтриметиламмония (ТМ), но для стерически затрудненного

ионообменника – тринил-октадециламмония (ТНОДА). Полученные результаты и результаты предыдущего исследования обобщены и проанализированы.

### Материалы и методики исследований

**Реагенты:** KNCS х.ч.,  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ч.д.а.,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ч.д.а.,  $\text{NaNO}_3$  х.ч., NaOH х.ч.,  $\text{HClO}_4$  х.ч., HCl х.ч., поливинилхлорид (ПВХ) марки Fluka, тетрагидрофуран марки Fluka, ЧАС: ТМ, ТНОДА, пластификатор мембран: 1-бромнафталин ч.д.а. (1-БН).

**Изготовление мембран ИСЭ** осуществляли по методике [3]: в промытом 0,1 моль/л раствором HCl бюксе при постоянном перемешивании растворяли ЧАС (5% от массы мембраны) в свежеперегнанном ТГФ, затем добавляли ПВХ (33% от массы мембраны). Содержимое перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения ПВХ, а затем приливали по каплям пластификатор и снова перемешивали около 1 ч для гомогенизации раствора. После чего раствор выливали на гладкую стеклянную пластинку, на которую для предотвращения растекания раствора ставили тефлоновые круглые цилиндры высотой около 2 см и диаметром 4–4.5 см. Пластинку, прикрытую листом фильтровальной бумаги, оставляли в вытяжном шкафу на 1 сутки для полного испарения ТГФ. Затем из эластичной пленки (мембраны) вырезали диски требуемого размера и наклеивали на торцы ПВХ трубок клеем (раствор ПВХ в ТГФ). Толщина мембран составляла примерно 0.4–0.5 мм. Внутрь электродов заливали  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л раствор  $\text{CoSO}_4$  на фоне 1.0 моль/л KNCS или  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л раствор  $\text{ZnCl}_2$  на фоне 0.1 моль/л KNCS и ввинчивали токоотводы.

Перевод ионообменника в тетрароданокобальтатную форму достигался вымачиванием в 0.1 моль/л  $\text{CoSO}_4$  на фоне 3.0 моль/л KNCS в течение 2 суток, а затем в  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{CoSO}_4$  на фоне 1.0 моль/л KNCS. Перевод ионообменника в тетрароданоцинкатную форму достигался вымачиванием в 0.1 моль/л  $\text{ZnCl}_2$  на фоне 1.0 моль/л KNCS в течение 2 суток, а затем в  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{ZnCl}_2$  на фоне 0.1 моль/л KNCS. Ионоселективные электроды после окончания работы тщательно промывали дистиллированной водой, аккуратно промокали фильтровальной бумагой и хранили в  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л растворе  $\text{CoSO}_4$  на фоне 1.0 моль/л KNCS или  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л растворе  $\text{ZnCl}_2$  на фоне 0.1 моль/л KNCS. Зависимость  $E - \lg C_{\text{Co}^{2+}}$  и  $E - \lg C_{\text{Zn}^{2+}}$  (концентрация металла изменяется от 0.01 моль/л до  $1 \cdot 10^{-8}$  моль/л) на различных фоновых концентрациях KNCS (от 0.05 до 5.0 моль/л) имеет наклон 28.5–29.5 мВ/ $\lg C_{\text{Me}^{2+}}$ , из чего следует, что электрохимически активными являются двухзарядные тетрароданоцинкат- или тетрароданокобальтат-ионы. Кроме того, в работах [4, 5] в результате изучения анионообменной

экстракции в системах «раствор роданида цинка / кобальта – раствор четвертичной аммониевой соли» был дополнительно установлен состав соединений, переходящих в органическую фазу –  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$  и  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ -ионы.

Время отклика электродов составляет 20–30 с, рабочий диапазон pH равен 2–9. Перхлорат натрия синтезировали, используя NaOH и  $\text{HClO}_4$ . Измерения проводили на иономере И–160 при  $24 \pm 1^\circ\text{C}$ , электрод сравнения – хлоридсеребряный ЭВЛ–1М3.

Готовили фоновые  $1 \cdot 10^{-1}$ ;  $1 \cdot 10^{-2}$ ; 1.0; 3.5 моль/л растворы  $\text{CoCl}_2$ ,  $1 \cdot 10^{-1}$ ,  $1 \cdot 10^{-2}$ , 1.0; 5.0 моль/л растворы  $\text{ZnCl}_2$ , точную концентрацию которых устанавливали методом комплексонометрического титрования [6]. В приготовленные растворы  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{ZnCl}_2$  вносили навески KNCS, соответствующие концентрациям  $1 \cdot 10^{-1}$ ,  $1 \cdot 10^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Исходные растворы, содержащие 1.0 моль/л  $\text{ClO}_4^-$  на фоне различных концентраций  $\text{ZnCl}_2$  и KNCS, последовательно разбавляли фоновыми растворами и получали серию растворов с концентрацией  $\text{ClO}_4^-$  от 1.0 до  $1 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Исходные растворы, содержащие 1.0 моль/л  $\text{NO}_3^-$  на фоне различных концентраций  $\text{CoCl}_2$  и KNCS,  $\text{ZnCl}_2$  и KNCS, последовательно разбавляли фоновыми растворами и получали серию растворов с концентрацией  $\text{NO}_3^-$  от 1.0 до  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Коэффициенты селективности  $K_{\text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}}$  и  $K_{\text{SCN}^-, \text{NO}_3^-}^{\text{Pot}}$  рассчитывали по уравнению:

$$E = E^0 + \Theta \cdot \lg([\text{SCN}^-] + K_{\text{SCN}^-, \text{X}^-}^{\text{Pot}} \cdot [\text{X}^-]^{s_1/s_2}) \quad (1)$$

где  $\Theta = 59$  мВ;  $s_1$  – наклон роданидной функции, мВ;  $s_2$  – наклон в растворе перхлорат- или нитрат-ионов,  $s_2 = 59$  мВ.

### Результаты исследований и их обсуждение

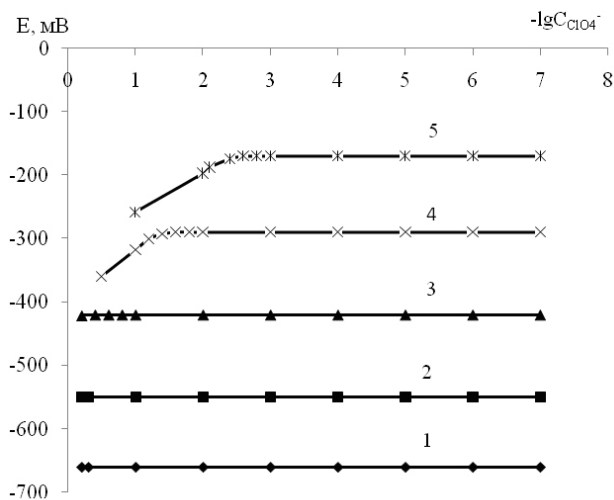
Объяснение причин возникновения и математическое описание роданидной функции  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ приведено в работе [7], что применимо и для  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ -СЭ.

Теоретический наклон роданидной функции составляет около 96 мВ/ $pC_{\text{SCN}^-}$ , практически 90–95 мВ/ $pC_{\text{SCN}^-}$ . Роданидную функцию  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ и  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ -СЭ ( $\Theta = 29.5$  мВ) на фоне постоянной (высокой) концентрации ионов цинка или кобальта можно описать следующим уравнением [1, 8]:

$$E = E^0 + 4 \cdot \Theta \cdot \lg[\text{SCN}^-] \quad (1)$$

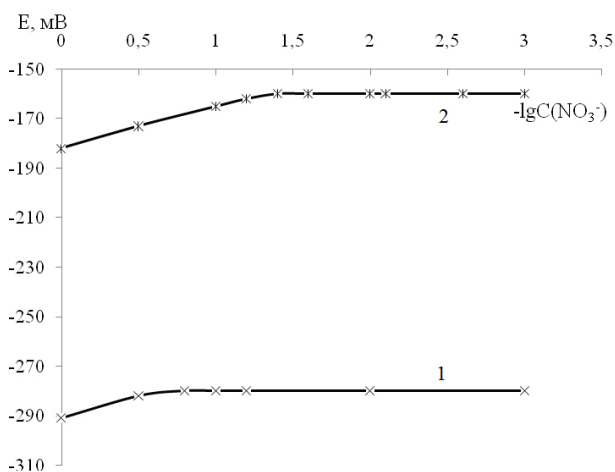
Наклон роданидной функции должен составлять 118 мВ/ $pC_{\text{SCN}^-}$ , что и наблюдается на практике. На рис. 1 представлены зависимости, отражающие влияние  $\text{ClO}_4^-$  на потенциал  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ.

В работе [1] приводились зависимости, отражающие влияние  $\text{ClO}_4^-$  на потенциал  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ -СЭ на фоне различных концентраций KNCS и  $\text{CoCl}_2$ , внешний вид которых аналогичен рис. 1.



**Рис.1** Влияние  $\text{ClO}_4^-$  на потенциал цинк-роданидного электрода (на основе ТМ) на фоне различных концентраций  $\text{KNCS}$  (1–0.1; 2–0.01; 3–0.001; 4–0.0001; 5–0.00001 моль/л) и на фоне 5.0 моль/л  $\text{ZnCl}_2$

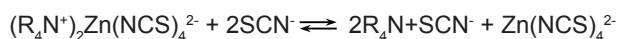
На рис. 2 и 3 представлены зависимости, отражающие влияние  $\text{NO}_3^-$  на потенциал  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ и  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ -СЭ (на основе ТМ).



**Рис.2** Влияние  $\text{NO}_3^-$  на потенциал цинк-роданидного электрода (на основе ТМ) на фоне различных концентраций  $\text{KNCS}$  (1–0.0001; 2–0.00001 моль/л) и на фоне 5.0 моль/л  $\text{ZnCl}_2$

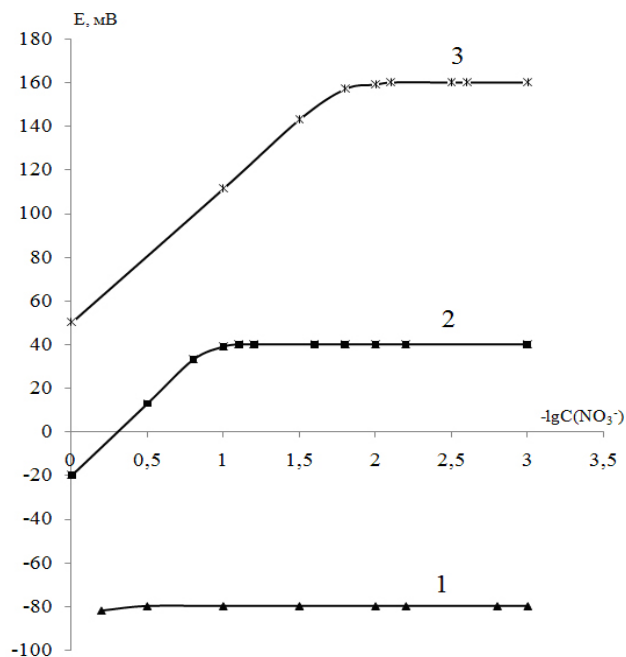
Для электродов на основе ТНОДА внешний вид зависимостей аналогичен, поэтому они не приводятся.

Роданид-ионы участвуют в вытеснении из мембраны в водный раствор комплексных ионов  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$  или  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ , которые затем ступенчато диссоциируют:



Введение в раствор  $\text{ZnCl}_2$  или  $\text{CoCl}_2$  фиксирует цинк или кобальт, вышедшие из мембраны, в виде

роданидных комплексов. Высокая селективность  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ и  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ -СЭ к ионам  $\text{SCN}^-$  обусловлена тем, что цинк и кобальт образуют с ионами  $\text{SCN}^-$  значительно лучше экстрагирующиеся комплексы (согласно [4, 5] обладающие высоким анионообменным сродством), чем ацидокомплексы с конкурирующими анионами ( $\text{NO}_3^-$  или  $\text{ClO}_4^-$ ) [1, 2]. В справочной литературе [9–12] отсутствует информация о перхлоратных и нитратных комплексах кобальта и цинка. Таким образом, нежелательный побочный процесс комплексообразования ионов цинка или кобальта с ионами  $\text{NO}_3^-$  или  $\text{ClO}_4^-$  исключается.



**Рис.3** Влияние  $\text{NO}_3^-$  на потенциал кобальт-роданидного электрода (на основе ТМ) на фоне различных концентраций  $\text{KNCS}$  (1–0.001; 2–0.0001; 3–0.00001 моль/л) и на фоне 3.5 моль/л  $\text{CoCl}_2$

В табл. 1 приведены значения  $K^{\text{Pot}}_{\text{SCN}^-, \text{NO}_3^-}$  и  $K^{\text{Pot}}_{\text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-}$  для всех электродов, а также, для сравнения,  $K^{\text{Pot}}_{\text{SCN}^-, \text{NO}_3^-}$  и  $K^{\text{Pot}}_{\text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-}$  для роданидных электродов. Из представленных результатов видно, что введение в раствор  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{CoCl}_2$  приводит к очень сильному увеличению селективности к  $\text{SCN}^-$  не зависимо от состава мембран электродов. В частности, для электродов на основе ТНОДА коэффициенты  $K^{\text{Pot}}_{\text{SCN}^-, \text{NO}_3^-}$  и  $K^{\text{Pot}}_{\text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-}$  на фоне  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{CoCl}_2$  имеют меньшие значения по сравнению с электродами на основе ТМ, т.е. наличие фоновой концентрации меняет картину селективности.

В отсутствие в растворе  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{CoCl}_2$  коэффициенты  $K^{\text{Pot}}_{\text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-}$  для электродов на основе ТМ ниже, чем для электродов на основе ТНОДА, что обусловлено большим сродством гидрофобных  $\text{ClO}_4^-$ -ионов к стерически затрудненным ЧАС [13]. Обратное наблюдается для  $\text{NO}_3^-$ -ионов, которые также способны вытеснить

**Таблица 1.** Коэффициенты селективности  $K_{\text{SCN}^-/\text{NO}_3^-}^{\text{Pot}}$  и  $K_{\text{SCN}^-/\text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}}$

$[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}-\text{СЭ}$		$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}-\text{СЭ}$	
на основе ТНОДА			
Фон $\text{ZnCl}_2$ , моль/л	$K_{\text{SCN}^-/\text{NO}_3^-}^{\text{Pot}}$	Фон $\text{CoCl}_2$ , моль/л	$K_{\text{SCN}^-/\text{NO}_3^-}^{\text{Pot}}$
–	$4.0 \cdot 10^{-4}$	–	$9.0 \cdot 10^{-4}$
0.01	$9.2 \cdot 10^{-7}$	0.01	$9.5 \cdot 10^{-6}$
0.1	$1.0 \cdot 10^{-7}$	0.1	$7.9 \cdot 10^{-7}$
1.0	менее $10^{-8}$	1.0	$8.0 \cdot 10^{-8}$
–	–	3.5	менее $10^{-8}$
на основе ТНОДА			
Фон $\text{ZnCl}_2$ , моль/л	$K_{\text{SCN}^-/\text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}}$	Фон $\text{CoCl}_2$ , моль/л	$K_{\text{SCN}^-/\text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}}$
–	$4.2 \cdot 10^{-1}$	–	$8.8 \cdot 10^{-1}$
0.01	$8.8 \cdot 10^{-4}$	0.01	$8.9 \cdot 10^{-3}$
0.1	$9.0 \cdot 10^{-5}$	0.1	$6.8 \cdot 10^{-4}$
1.0	$6.5 \cdot 10^{-6}$	1.0	$7.2 \cdot 10^{-5}$
5.0	$8.1 \cdot 10^{-7}$	3.5	$8.2 \cdot 10^{-6}$
на основе ТМ			
Фон $\text{ZnCl}_2$ , моль/л	$K_{\text{SCN}^-/\text{NO}_3^-}^{\text{Pot}}$	Фон $\text{CoCl}_2$ , моль/л	$K_{\text{SCN}^-/\text{NO}_3^-}^{\text{Pot}}$
–	$1.5 \cdot 10^{-3}$	–	$9.4 \cdot 10^{-3}$
0.01	$6.7 \cdot 10^{-5}$	0.01	$5.0 \cdot 10^{-4}$
0.1	$2.0 \cdot 10^{-6}$	0.1	$5.0 \cdot 10^{-5}$
1.0	$1.0 \cdot 10^{-7}$	1.0	$4.4 \cdot 10^{-6}$
5.0	$3.5 \cdot 10^{-8}$	3.5	$4.9 \cdot 10^{-7}$
на основе ТМ			
Фон $\text{ZnCl}_2$ , моль/л	$K_{\text{SCN}^-/\text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}}$	Фон $\text{CoCl}_2$ , моль/л	$K_{\text{SCN}^-/\text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}}$
–	$1.6 \cdot 10^{-1}$	–	$7.6 \cdot 10^{-1}$
0.01	$4.9 \cdot 10^{-3}$	0.01	$2.9 \cdot 10^{-2}$
0.1	$4.2 \cdot 10^{-4}$	0.1	$1.5 \cdot 10^{-3}$
1.0	$1.7 \cdot 10^{-5}$	1.0	$2.6 \cdot 10^{-4}$
5.0	$4.3 \cdot 10^{-6}$	3.5	$8.8 \cdot 10^{-5}$
Роданидный электрод на основе ТНОДА $K_{\text{SCN}^-/\text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}} = 7.2$			
Роданидный электрод на основе ТМ $K_{\text{SCN}^-/\text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}} = 3.3$			
Роданидный электрод на основе ТМ $K_{\text{SCN}^-/\text{NO}_3^-}^{\text{Pot}} = 0.02$			

$\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$  из мембраны в приэлектродный слой, причем сильнее это происходит для стерически доступных ЧАС (ТМ), к которым  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$  имеет меньшее анионообменное сродство [4, 14].

Введение в раствор  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{CoCl}_2$  приводит к обратному эффекту: при замене триметильной ЧАС на ЧАС со стерически затрудненным обменным центром (ТНОДА) уменьшаются значения  $K_{\text{SCN}^-/\text{NO}_3^-}^{\text{Pot}}$  и  $K_{\text{SCN}^-/\text{ClO}_4^-}^{\text{Pot}}$ , т.е. селективность возрастает, что обусловлено высоким сродством гидрофобных и больших по размеру ионов  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$  и  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$  (амбидентных) к стерически затрудненным ЧАС [4, 14, 15].

Роданидные электроды (ионообменник находится в форме  $\text{ЧАС}^+\text{SCN}^-$ ) селективностью к  $\text{SCN}^-$  в присутствии ионов  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{NO}_3^-$  не обладают.

Методика потенциометрического определения роданид-ионов в осадительной ванне. Исходный раствор перед измерением потенциала разбавляли в соотношении 1:200 дистиллированной водой или растворами  $\text{ZnCl}_2$  (или  $\text{CoCl}_2$ ) в мерной колбе объемом 200 мл. Концентрацию ионов  $\text{SCN}^-$  рассчитывали по методу градуировочного графика, учитывая также исходное разбавление раствора (табл. 2).

**Таблица 2.** Результаты определения роданид-ионов

<b>Найдено, <math>C_{\text{пот}} \pm \Delta</math>, моль/л (n=10, p=0.95)</b>			
<b>иодометрически</b>	<b><math>S_{\text{г.титр.}}</math>, %</b>	<b>потенциометрически</b>	<b><math>S_{\text{г.пот.}}</math>, %</b>
<b><math>[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}\text{-СЭ}</math></b>			
1.13±0,01	1.2	1.125±0.005	0.6
		1.125±0.004 (фон 0.1 моль/л $\text{ZnCl}_2$ )	0.5
		1.124±0.003 (фон 1.0 и 5.0 моль/л $\text{ZnCl}_2$ )	0.4
<b><math>[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}\text{-СЭ}</math></b>			
		1.123±0.004	0.5
		1.123±0.004 (фон 1.0 моль/л $\text{CoCl}_2$ )	0.5
		1.125±0.003 (фон 3.5 моль/л $\text{CoCl}_2$ )	0.4

Из результатов, представленных в табл. 2, следует, что точность определений роданид-ионов цинк- и кобальтроданидными электродами сопоставима с результатами иодометрического определения  $\text{SCN}^-$  [16], причем она увеличивается при добавлении в раствор  $\text{ZnCl}_2$  или  $\text{CoCl}_2$ .

### Заключение

Изучено влияние фоновой концентрации  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{CoCl}_2$  на селективность  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}\text{-СЭ}$  и  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}\text{-СЭ}$  к  $\text{SCN}^-$  в присутствии мешающих  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Введение в раствор 3.5 моль/л  $\text{CoCl}_2$  увеличивает селективность к  $\text{SCN}^-$  на 4 порядка; введение в раствор 5.0 моль/л  $\text{ZnCl}_2$  увеличивает

селективность к  $\text{SCN}^-$  на 5 порядков для электродов на основе триметильной ЧАС. Показано, что для электродов на основе стерически затрудненной ЧАС (тринонилоктадецильной) селективность увеличивается на 6 и 5 порядков для  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}\text{-СЭ}$  (5.0 моль/л фон  $\text{ZnCl}_2$ ) и  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}\text{-СЭ}$  (3.5 моль/л фон  $\text{CoCl}_2$ ), соответственно. Достигнутая селективность  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}\text{-СЭ}$  и  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}\text{-СЭ}$  на фоне  $\text{ZnCl}_2$  или  $\text{CoCl}_2$  позволяет говорить о создании суперселективных аналитических систем по отношению к  $\text{SCN}^-$  в присутствии  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , что, согласно [17–21], отсутствует в мировой практике ИСЭ, обратимых к  $\text{SCN}^-$ .

### Литература

1. Рахманько Е.М., Матвейчук Ю.В., Станишевский Л.С., Ясинецкий В.В. Влияние концентрации хлорида кобальта на селективность тетрароданокобальтат-селективного электрода к роданид-ионам. *Журн. аналит. химии*. 2014, Т. 69, №1, принята к опубликованию.
2. Рахманько Е.М., Матвейчук Ю.В., Ясинецкий В.В. Разработка суперселективных аналитических систем для определения роданид-ионов. *Аналитика РБ–2013: сб. Третьей Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 17–18 мая 2013 г. / Бел. гос. ун-т [и др.], Минск, 2013, 32.*
3. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды. М.: Мир, 1989. 272 с.
4. Таразевич М.Я. Тетрароданоцинкат-селективный электрод и его аналитическое применение: *автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02*, Бел. гос. ун-т. Минск, 2006, 21 с.
5. Качанович И.В., Тью Ван Биен, Рахманько Е.М. Анионообменная экстракция роданидных комплексов некоторых металлов солями

- дидециламиноэтилен-β-тридециламмония из нейтральных сред. *Журн. неорг. химии*. 1994, Том 39, №4, 347–352.
6. Коростелев П.П. Фотометрический и комплексонометрический анализ в металлургии. М.: Металлургия, 1984. 272 с.
7. Рахманько Е.М., Ломако В.Л., Поклонская Т.Е., Качанович И.В., Сердюкова И.Е. Роданидная функция цинкроданидного электрода. *Журн. аналит. химии*. 1995, Т. 50, № 2, 200–203.
8. Рахманько Е.М., Матвейчук Ю.В., Ясинецкий В.В. Роданидная функция тетрароданоцинкат-селективного электрода на основе тринонилоктадециламмония. *Вестник БГУ. Сер. 2. Химия. Биология. География*. 2011, №2, 10–14.
9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
10. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. СПб.: Химия, 1994. 432 с.
11. Справочник химика: Том III. Под ред. Б.П. Никольского. Л., М.: Химия, 1965. 1008 с.
12. Краткий справочник по химии. Под ред. О.Д. Куриленко. Киев: Наукова думка, 1974. 991 с.

13. Рахманько Е.М., Егоров В.В., Окаев Е.Б., Помеленок Е.В. Высшие четвертичные аммониевые соли с повышенной стерической доступностью обменного центра - селективные обменники двухзарядных анионов. *Доклады НАН Беларуси*. 2003, Т. 47, № 6, 50–53.
14. Рахманько Е.М., Матвейчук Ю.В., Ясинецкий В.В., Станишевский Л.С.  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -селективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС). *Журн. аналит. химии*. 2013, Т. 68, №4, 355–362.
15. Матвейчук Ю.В., Рахманько Е.М., Ясинецкий В.В., Станишевский Л.С. Применение пленочного  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -селективного электрода для определения ионов кобальта и роданида. *Методы и объекты хим. анализа*. 2012, Т. 7, № 4, 164–170.
16. Уильямс У.Дж. Определение анионов: справ. М.: Химия, 1982. 624 с.
17. Jyo A., Egawa H. Effect of Membrane matrices on performances of a thiocyanate ion-selective electrode based on the (5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)manganese(III) anion carrier. *Anal. Sci.* 1992, Vol.8, 823–827.
18. Amini M. K., Shahrokhian S., Tangestaninejad S. Thiocyanate-selective electrodes based on nickel and iron phthalocyanines. *Anal. Chim. Acta.* 1999, Vol.402, 137–143.
19. Ganjali M.R., Norouzi P., Faridbod F., Rezapour M., Pourjavid M.R. One decade of research on ion-selective electrodes in Iran (1996–2006). *J. Iran. Chem. Soc.* 2007, Vol. 4, № 1, 1–29.
20. Aslan N., Kenar A., Atakol O., Kiliç E. Iodide, thiocyanate and perchlorate-selective liquid membrane electrodes based on tris(2,2',2''-salicylidene-imino)triethylamine-iron(III). *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 2009, Vol.25, №1-2, 237–250.
21. Singh P., Ashok K. Determination of thiocyanate ions at nanolevel in real samples using coated graphite electrode based on synthesised macrocyclic Zn(II) complex. *Anal. Bioanal. Chem.* 2011, Vol. 400, №7, 2261–2269.