

3. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Строение и реакционная способность производных гидразина. XXXIII. Кинетика реакций гидразидов диарилфосфиновых и O,O-диарилфосфорных кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле // Журн. общ. химии. – 1974. – Т. 44. – Вып. 11. – С. 2424 – 2432.
4. Машуркова Т.А., Кабачник М.И. Применение уравнения Гаммета с константами  $\sigma^{\ddagger}$  в химии фосфорорганических соединений. // Успехи химии. – 1969. – Т. 38. – Вып. 10. – С. 1751 – 1782.
5. Янчук Н.И.  $\alpha$ -Эффект в реакциях гидразидов диарилфосфиновых кислот с фенилизотиоцианатом // Журн. общ. химии. – 1990. – Т. 60. – Вып. 5. – С. 1033 – 1039.
6. Янчук Н.И., Грод И.Н., Иванец Л.Н. Количественная оценка влияния физико-химических свойств растворителей на кинетику реакций образования фосфорсодержащих семикарбазидов // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72. – Вып. 11. – С. 1889-1894.
7. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Гидразиды фосфиновых кислот // Журн. общ. химии. – 1973. – Т. 43. – Вып. 10. – С. 2194 – 2198.
8. Klement R., Knollmüller K.O. // Chem. Ber. – 1960. – Bd 93. – S. 1088–1092.
9. Янчук Н.И., Балух В.М. Общий основной катализ пиридином в реакции образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов // Журн. общ. химии. – 1984. – Т. 45. – Вып. 12. – С. 2663 – 2669.
10. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. – 248 с.

*Поступило до Редакції 8.10.2002 р.*

**О.П.Приймак, В.П. Юган, А.Г.Ахметшина\*, А.Г. Ахметшин**  
\* **Тернопільський державний технічний університет ім. Івана Пулюя**

УДК 543.257.1

## ВПЛИВ МАТЕРІАЛУ ДРОТУ І СКЛАДУ ПЛІВКИ НА РОБОТУ ТВЕРДОКОНТАКТНОГО КУПРУМСЕЛЕКТИВНОГО ЕЛЕКТРОДА

Особливу групу серед йоноселективних електродів займають електроди типу “покритего дроту” або твердоконтактні електроди. В розробці теорії мембран йоноселективних електродів на базі йонофорів останнім часом надруковано чимало цікавих робіт [1-10]. Значно слабше розроблена теорія твердоконтактних електродів [11,12]. Наші роботи в цій області присвячені розробці нових йоноселективних електродів [13,14], виявленню чинників, що впливають на їх показники [15,16] та їх практичному використанню і застосуванню методів багаточинникового планування експерименту під час обробки результатів аналізів [17-21]. В попередній роботі [14] був запропонований купрумселективний електрод на основі діетилдитіокарбамату цинку як купрумчутливого реагенту модифікуючої плівки мідного дроту. Слід підкреслити, що внаслідок різного механізму утворення потенціалу на поверхні мідного дроту і на модифікованому плівкою електроді, їх поведінка в різних середовищах буде різною, так саме як різними повинні бути області їх використання. Тому в даній роботі мова не йде про порівняння мідного електрода з модифікаціями досліджуваних Cu-селективних електродів. Продовжуючи дослідження за даною тематикою в даній роботі поставлена мета удосконалити конструкцію електрода, вибрати матеріал твердої основи, за допомогою багаточинного математичного планування експерименту знайти оптимальний склад плівки і кращий спосіб її нанесення на основу.

### Експериментальна частина

Використовували сульфат купруму (II), ацетат натрію, оцтову кислоту, нітрат натрію, діетилдитіокарбамат цинку ((DDK)<sub>2</sub>Zn) х.ч і ч.д.а, тетрагідрофуран (ТГФ) осч (Acros organics, Бельгія), полівінілхлорид (ПВХ) (Реакім, Росія), діоктилфталат (ДОФ).

Всі розчини солей металів з концентрацією 0.1М і вище готували за точною наважкою, а розчини сульфату купруму (II) з концентраціями  $1 \cdot 10^{-2}$  —  $1 \cdot 10^{-5}$ М послідовним розведенням вихідного  $10^{-1}$ М розчину. Для приготування всіх водних розчинів використовували бідистилят.

Йоночутливу плівку готували по методиці [14]. Склад плівкоутворюючого розчину: 6 мл ТГФ, ((DDK)<sub>2</sub>Zn — 0.001мг (0.1мг), ДОФ — 0.005мл (0.2мл), ПВХ — 0.2г. Для DDK і ДОФ вказані верхній і нижній рівень при математичному плануванні експерименту.

Як тверду основу використовували мідний дріт, його позолочений та посріблений варіанти, графітовий стержень, сталю дротину. Плівкою покривали тільки торцеву поверхню відповідної твердої основи. Бокову поверхню ізолювали парафіном. Для нанесення плівки дріт занурювали в

півкоутворюючий розчин, перевертали і висушували в вертикальному положенні при кімнатній температурі (20°C) протягом 45 хвилин. Операцію повторювали стільки разів, скільки було необхідно для отримання заданої кількості покриттів.

Потенціометричні вимірювання проводили на рН-метрі-мілівольтметрі рН-150 відносно хлоридерібного електроду порівняння (ЕВЛ-1М4). Для контролю рН буферних розчинів використовували скляні електроди (ЕСЛ-45-11) ("Измеритель", Гомель, Беларусь).

Для потенціометричних досліджень складали електрохімічне коло типу:

Тверда основа (графіт, сталь, Cu, Ag, Au)	мембрана	досліджуваний розчин	нас. КСl	AgCl, Ag
---	----------	----------------------	----------	----------

Для вибору оптимального складу мембрани планували експеримент типу  $2^3$  за звичайною методикою [22]. Як фактори впливу вивчалися кількість покриттів твердої основи півкоутворюючим розчином, концентрації пластифікатора і реагенту.

### Результати та їх обговорення

Графічне оформлення результатів багатofакторного експерименту здійснювали як описано в [17]. Рівень впливу на осі абсцис рис. 1 вказує кількість факторів, що одночасно знаходяться на верхньому рівні. Як видно з рис. 1а на величину кутового коефіцієнту залежності  $E - pCu$  досить сильно впливає кількість покриттів. Аналогічний вплив має цей фактор і на відтворюваність результатів в межах однієї серії дослідів. За результатами багатofакторного планування експерименту одержані наступні рівняння регресії:

$$y_1 = 10.38 + 4.19x_1 + 1.76x_2 + 6.67x_3 + 1.47x_1x_2 - 1.11x_2x_3 + 2.71x_1x_3 - 0.32x_1x_2x_3$$

$$y_2 = 40.63 - 24.12x_1 + 6.87x_2 + 9.12x_3 - 9.87x_1x_2 + 7.87x_2x_3 - 16.12x_1x_3 - 1.37x_1x_2x_3$$

де  $y_1$  — кутовий коефіцієнт ( $S$ ) залежності потенціалу електроду від логарифму активності  $Cu^{2+}$ ;

$y_2$  — відтворюваність при роботі з даною серією електродів ( $\Delta E_{поч}$ ), яка визначалася для електродних потенціалів в 0.1M  $Cu^{2+}$ ;

$x_1, x_2, x_3$  — кодові величини, що характеризують відповідно кількість покриттів та концентрації пластифікатора і реагенту.

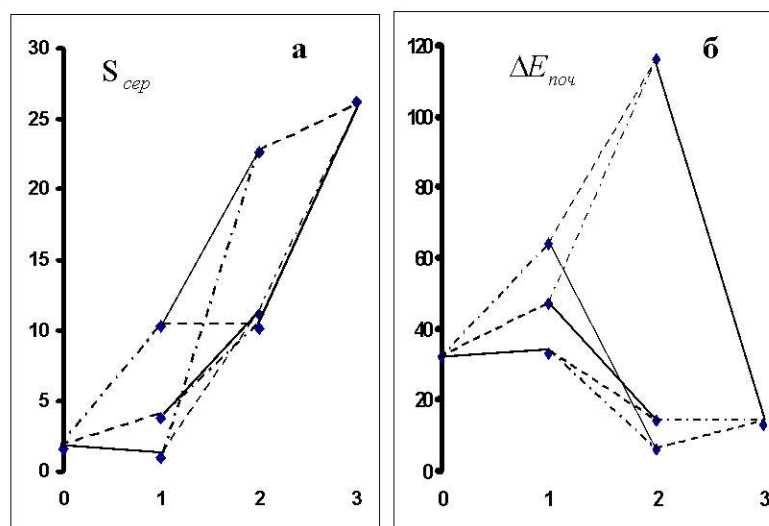


Рис. 1. Вплив кількості покриттів (—), концентрації пластифікатора (---) і вмісту реагенту (-·-·) на чутливість (а) і відтворюваність (б) електродної функції.

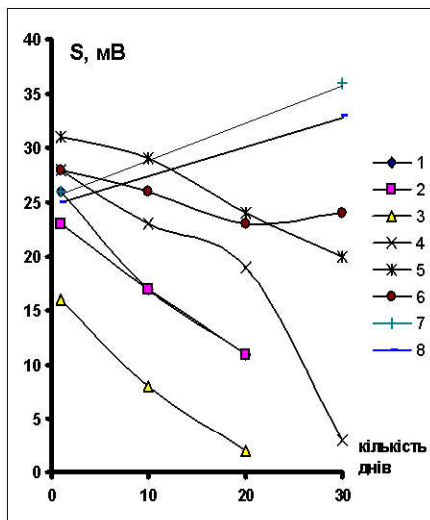


Рис. 2. Зміна кутового коефіцієнту електродів з 3-ома (1), 4-ма (2), 5-ма (3), 6-ма (4), 7-ома (5), 8-ома (6) шарами плівки з часом (електроди перевірялись щодня); 7-ома (7), 8-ома (8) шарами плівки (електроди протягом 30 днів не були в роботі).

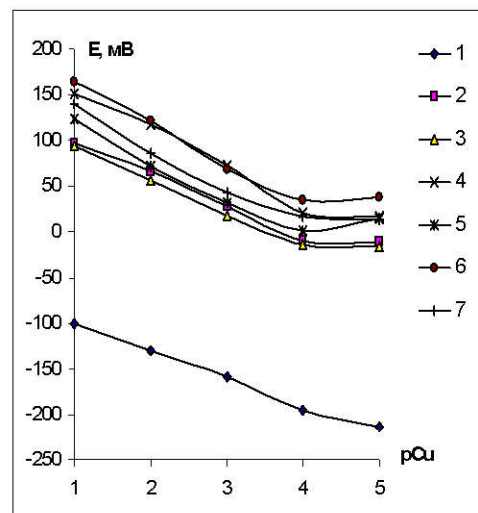


Рис. 3. Реакція модифікованого Cu-селективного електроду: 1 – на основі срібної дротини; 2 – на основі золота відразу після виготовлення, 5 – через 30 днів; 3 – на основі сталі відразу після виготовлення, 6 – через 30 днів; 4 – на основі графіту відразу після виготовлення, 7 – через 30 днів.

Аналіз рівнянь регресії підтверджує висновки зроблені при аналізі графічних даних, а саме: кількість покриттів плівки є досить важливим фактором, який впливає на електродні характеристики. Тому метою наступної серії дослідів було встановити оптимальну товщину модифікуючої плівки на мідному дроті, регулюючи її кількість покриттів.

Виготовлялися електроди, що покривалися від 1 до 8 разів. В електродів з 1 і 2 покриттями плівки реакція на  $\text{Cu}^{2+}$  взагалі відсутня. Зміна величини кутового коефіцієнту залежності  $E - p_{\text{Cu}} (S)$  для інших електродів в часі представлена на рис. 2. Електроди з 7- та 8-микратним покриттям можуть працювати не менше 30 днів при їх щоденному використанні. В електродів з меншою кількістю покриттів різко зменшується величина  $S$  з часом. Це пояснюється тим, що використання запропонованої нами технології нанесення плівки, при малій кількості покриттів приводить до одержання плівок з малою товщиною. Тому екстракція йонів  $\text{Cu}^{2+}$  з розчину в плівку призводить до миттєвого (1-2 покриття) перетворення  $(\text{DDK})_2\text{Zn}$  в  $(\text{DDK})_2\text{Cu}$ , що зв'язано з відсутністю  $\text{Cu}^{2+}$ -електродної функції у цієї серії електродів, або з її швидкою втратою при роботі (3-4 покриття плівки). Цікаво, що в електродів, які не були в контакті з розчинами  $\text{Cu}^{2+}$  певний час після виготовлення, а вимочувалися в 1M розчині  $\text{ZnSO}_4$ , величина  $S$  зростає (рис. 2, криві 7 і 8). Можливо, при цьому відбувається насичення плівки  $(\text{DDK})_2\text{Zn}$ .

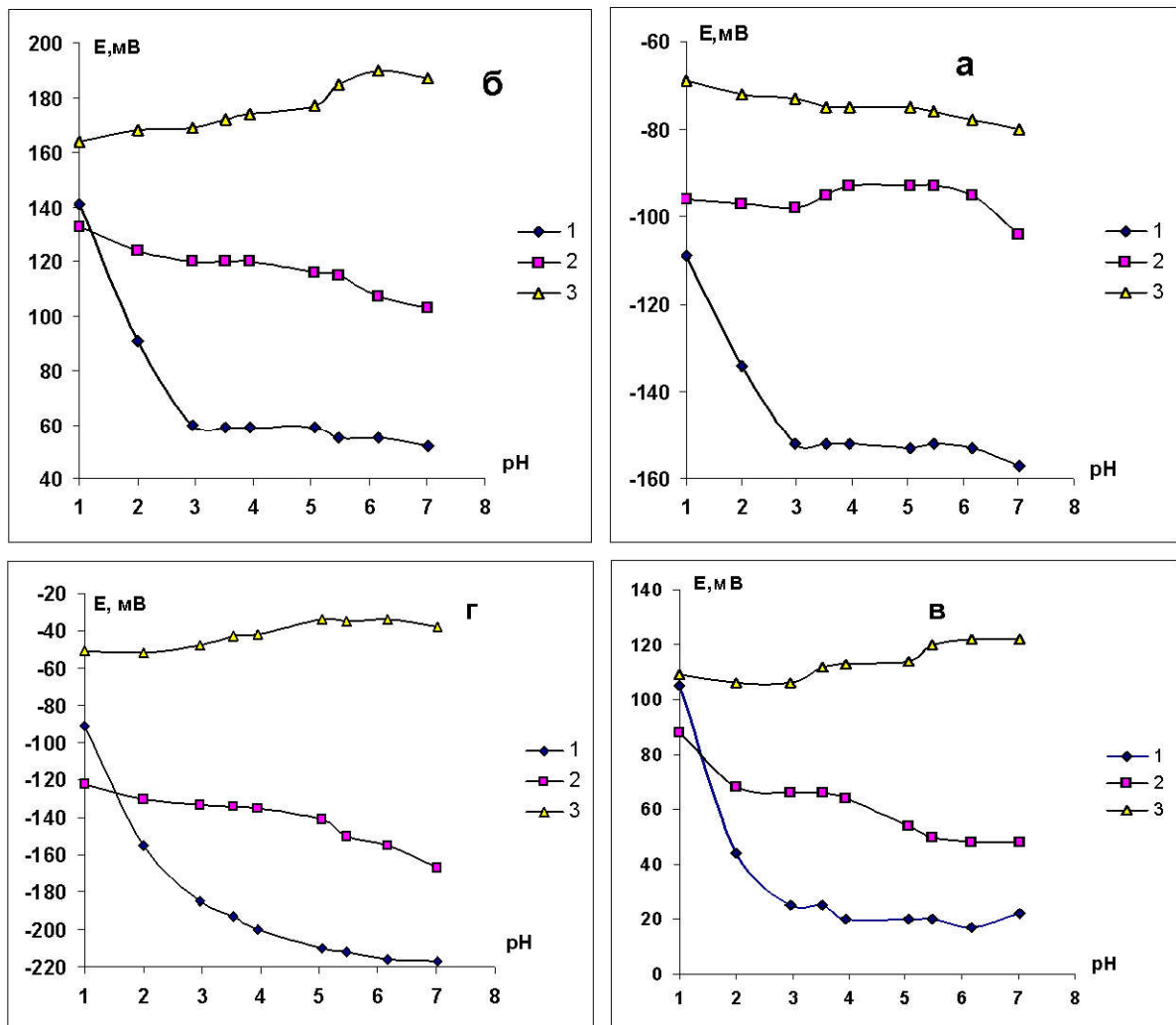


Рис. 4. Вплив рН на роботу Cu-електрода на основі мідного дроту (а), графіту (б), золота (в), сталі (г):  
 1— $10^{-4}\text{M Cu}^{2+}$ ; 2— $10^{-2}\text{M Cu}^{2+}$ ; 3— $10^{-1}\text{M Cu}^{2+}$ .

Для вибору твердої підкладки електроду були вивчені перелічені вище матеріали, з нанесенням на них 7 покриттів плівкоутворюючого розчину. Як видно з рис.3 всі електроди, незалежно від матеріалу основи, реагують на зміну концентрації  $\text{Cu}^{2+}$  в межах  $10^{-1} - 10^{-4}\text{M}$ . Для всіх електродів, крім електрода на основі мідного дроту, величина  $S$  є гіпернернстівською. Однак, електроди на основі посрібленої дротини мають малий термін життя. Електроди на основі золота, срібла і графіту володіють досить непоганими електродними характеристиками; в них хороша відтворюваність і невеликий дрейф потенціалу з часом (рис.3, криві 5, 6, 7). Суттєвим недоліком даних електродів є те, що зміна величини рН сильніше впливає на значення потенціалу при однакових концентраціях  $\text{Cu}^{2+}$  порівняно з електродами, що виготовлені на основі мідної дротини (рис. 4). Одержані дані свідчать про те, що при більших концентраціях  $\text{Cu}^{2+}$  вплив рН на електроди менший. Зростання величини потенціалу в кислому середовищі (особливо при малих концентраціях  $\text{Cu}^{2+}$ , рис. 4, криві 1) можна пояснити розкладанням  $(\text{DDK})_2\text{Zn}$ . [23]. В середовищі, близькому до нейтрального, повинно спостерігатися зменшення величини потенціалу, що обумовлено гідролізом  $\text{Cu}^{2+}$  в цих умовах.

З проведених досліджень слідує, що кращою твердою основою для даного Cu-селективного електрода є мідь. Найкраще наносити плівкоутворюючий розчин на дротину 7-8 разів за наведеною вище методикою. Електродна функція такого електрода лінійна в інтервалі концентрацій  $\text{Cu}^{2+}$   $10^{-1}-10^{-4}\text{M}$ . Мембрана оборотна до йонів купруму (II) в інтервалі рН 3-5.5.

## РЕЗЮМЕ

Показано, що товщина плівки модифікованого мідного електрода істотно впливає на його властивості. Як матеріал твердої основи досліджені графіт, сталь, мідь, а також її посріблений і

позолочений варіанти. Найкращі результати в роботі отримані з чистою міддю. Встановлено, що важливу роль у формуванні потенціалу електрода відіграють процеси дифузії.

## РЕЗЮМЕ

Показано, що товщина пленки модифіцированого мідного електрода суттєво впливає на його властивості. В якості матеріала твердої основи досліджені графіт, сталь, мідь, а також її посеребренний і позолочений варіанти. Найкращі результати в роботі отримані з чистою міддю. Встановлено, що важливу роль в формуванні потенціала електрода грають процеси дифузії.

## SUMMARY

It was proved that thickness of the film of modified copper selective electrodes had a significant influence on its characteristics. Graphite, steel and copper (also coated with silver and gold) were used as a solid base for electrodes. The best results were obtained with pure copper. It was showed that formation of electrode potential was determined by processes of diffusion.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Камман К. Работа с ионселективными электродами. М.: Мир, 1980. – 283 с.
2. Морф В.П. Принципы работы ионселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир, 1985. – 280 с.
3. Корыта И., Штулик К. Ионселективные электроды. М.: Мир, 1989. - 247 с.
4. Каттрал Р.В. Химические сенсоры. М.: Научный мир, 2000. – 144 с.
5. Bakker E., Buhlmann P., Pretsch E. // Chem.Rev. – 1997. – V.97. – P. 3083-8132.
6. Buhlmann P., Pretsch E., Bakker E. // Chem.Rev. – 1998. – V.98. – P. 1593-1688.
7. Amenuya S., Buhlmann P., Pretsch E., Rusterholz B., Umezawa Y. Cationic or anionic sites? Selectivity optimization of ion-selective electrodes based on changed ionofores // Anal.chem. – 2000. – V. 72. – P.1618-1631.
8. Egorov V.V., Borisenco V.D., Rakhmanco E.M., Lushchik Y.F., Kacharsky S.S. // Talanta. – 1997. – V.44. – P.1735-1747.
9. Харитонов С.В., Миневиц Н.Б., Горелов И.П. Ионселективный электрод, обратимый к этилендиаминтетраацетатовисмутат(II)-аниону // Журн. аналит. химии. - 2002. - Т.57, №7. – С.753-759.
10. Петрухин О.М., Кураченкова С.Н., Сонина Е.А., Шипуло Е.В., Баулин В.Е. Оптимизация состава кальцийчувствительных мембран на основе тридентантных фосфорилсодержащих нейтральных ионофоров // Журн. аналит. химии. - 2002. - Т.57, №3. – С.313-319.
11. Moody G.J. and Thomas J.D.R. Developments in coated-wire ion-selective electrodes // Laboratory Practice. – 1978. – V.27., №4. – P.285-289.
12. Catral R.W. and Hamilton J.S. Coated-wire ion-selective electrodes // Ion-selective Electrode Review. – 1984. - №6. – P.125-154.
13. Tokarsky A.S., Akhmetshina A.G., Akhmetshin A.G. Some problems of coated-wire calcium ion-selective electrodes fabrications // ARGUS-99. -Odessa, 1999. – P.93-95.
14. Приймак О.П., Ахметшина А.Г., Ахметшин А.Г. Купрумселективні сенсори на основі мідного дроту // Наукові записки ТДПУ. Серія: Хімія. – 2002. – Вип.6. – С.24-29.
15. Ахметшин А.Г., Ахметшина А.Г., Токарский А.С., Приймак О.П., Гевко В.Р. Исследование влияния различных факторов на работу твердоконтактных ионселективных электродов // Вопросы химии и химической технологии. – 1999. - №1. – С.16-17.
16. Ахметшин А.Г., Ахметшина А.Г., Токарський О.С. Чинники впливу на кальцієву функцію електродів типу «покритего дроту» на основі триалілфосфату // Наукові записки ТДПУ. Серія: Хімія. – 1999. – Вип.3. – С.11-19.
17. Ахметшин А., Коробчук В, Ахметшина А. Аналіз чотирьохкомпонентних сумішей катіонів методом йонселективної потенціометрії // Вісник Тернопільського приладобудівного інституту. – 1996. – 2/96. – С.51-58.
18. Ахметшин А.Г., Барановський В., Ахметшина А.Г., Коробчук В. Проблеми наочності і практичного використання чотирифакторного математичного планування в йонселективній потенціометрії при аналізі води // Вісник Тернопільського державного технічного університету. – 1997. – Т.2, Вип.1. - С.62-69.
19. Akhmetshin A., Baranovsky V., Akhmetshina A. Use of four-factorial design in ion-selective potentiometry for analysis of multi-ionic solution // Fresenius J. Anal.Chem. – 1998. – Т. – 361. – P.282-284.
20. Ахметшин А.Г., Ахметшина А.Г., Токарский А.С., Гевко В.Р., Приймак О.П. Использование мультисенсорной системы для анализа молока // Сенсор 200. Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием. Санкт-Петербург, 2000. – I-C-80.

21. Ахметшин А.Г., Ахметшина А.Г., Прыймак О.П., Токарский А.С., Гевко В.Р. Использование мультиэлектродной системы для анализа молока на основе многофакторного планирования эксперимента // Микросистемная техника. – 2001. - №11. – С.25-29.
22. Ахназаров С.И., Кафаров Б.Ф. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высшая школа, 1978. – 570 с.
23. Бирько В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. – 342 с.

Поступило до Редакції 04.12.2002 р.

**В.П. Бодров**

**Тернопільська державна медична академія ім. І.Я. Горбачевського**

УДК 541.128.13

## КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ІЗОМЕРІВ КСИЛОЛУ ОКСИДОМ НІТРОГЕНУ (II) В ПРИСУТНОСТІ ВОДЯНОЇ ПАРИ

В роботах [1, 2] було встановлено, що первинним продуктом взаємодії з оксидом нітрогену будь-якого ізомеру ксилолу є відповідний толунітрил. Різке зростання кількості бензонітрилу та бензолу в продуктах реакції (речовин, які утворюються внаслідок часткової деструкції вихідних молекул) відбувається при температурі 440-450°C. Аналогія в селективностях утворення продуктів при окисненні ксилолів та толунітрилів обумовлена тим, що при високих температурах головним фактором, що впливає на характер взаємодії ксилолів з оксидом нітрогену є доокиснення утворених спочатку толунітрилів [3].

Відомо, що введення водяної пари в зону реакції гальмує доокиснення проміжних продуктів [4], тобто проведення окиснення ксилолу в присутності водяної пари повинно збільшити селективність утворення толунітрилу.

Для проведення дослідів з водяною парою в схему експериментальної установки [5] були внесені деякі зміни. Суміш NO+He після осушувача поступає у випаровувач, де вона насичується парами води, потім проходить крізь конденсатор, в якому за допомогою ультратермостату підтримується стала температура. Вихідна речовина вводиться в реактор крізь дозуючий пристрій за допомогою шприца з мотором Уоррена, відкаліброваного ваговим методом. В дослідях без водяної пари суміш NO+He після осушувача надходила безпосередньо у дозуючий пристрій минаючи випаровувач та конденсатор.

В таблиці 1 наведені дані дослідів по взаємодії о-ксилолу з оксидом нітрогену в присутності водяної пари на каталізаторі 2PbO·TiO<sub>2</sub>. Реакція проводилася при температурі 475°C, тому процеси подальшого перетворення о-толунітрилу відіграють головну роль при високих температурах.

Таблиця 1

**Окиснення о-ксилолу оксидом нітрогену на каталізаторі 2PbO·TiO<sub>2</sub> при температурі 475°C**

**Склад реакційної суміші:  $P_{C_8H_{10}} = 0,05$  бар;  $P_{NO} = 0,45$  бар; швидкість потоку 62 см<sup>3</sup>/хв.**

P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , бар	Ступінь перетворення о-ксилолу, %	Селективність перетворення о-ксилолу у					Вихід о-толунітрилу, %
		Нітрили, %	Толунітрил, %	Бензонітрил, %	Динітрил, %	Бензол, %	
0	14.4	69.3	34.4	33.1	1.8	21.8	5.0
0.10	12.5	77.0	54.7	22.3	0	17.3	7.0