

A New Film Molybdate- and Tungstate-selective Electrodes Based on Higher QAS with Different Steric Accessibility of the Exchange Center

Yu.V. Matveichuk[†], E.M. Rakhman'ko[‡], V.V. Zhyloko[‡]

[†]Belarusian State University, Leningradskay, 14, 220030, Minsk, Belarus, *e-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru;

[‡]Mogilev State University of Food Technologies, Shmidt, 3, 2120127, Mogilev, Belarus;

Received: October 04, 2016; Accepted: November 17, 2016

DOI: 10.17721/moca.2017.24-30

The membranes composition of tungstate- and molybdate-selective electrodes based on higher QAS is optimized. It is found that the best analytical characteristics of electrodes are based on chloride 3,4,5-trisdodecyloxy-benzyltrimethylammonium (TM) and chloride 4(3,4-dicetoxyphenyl)buthyltrimethylammonium (DCPBTM) with the addition in membranes of the solvating additive – n-heptyl ester 4-trifluoroacetylbenzoic acid. Their analytical characteristics: lower detection limits; selectivity coefficients relative to interfering chloride, sulfate, oxalate ions, molybdate and tungstate ions, respectively; working range of pH; slope of the electrode function are determined.

Keywords: tungstate- and molybdate-selective electrodes, quaternary ammonium salts

Новые пленочные молибдат- и вольфрамат-селективные электроды на основе высших ЧАС с различной стерической доступностью обменного центра

Ю.В. Матвейчук[†], Е.М. Ракман'ко[‡], В.В. Жилко[‡]

[†]Могилевский государственный университет продовольствия, пр-кт Шмидта, 3, 212027, Могилев, Беларусь, * e-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru;

[‡]Белорусский государственный университет, ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Беларусь;

Поступила: 04 октября 2016 г; Принята: 17 ноября 2016 г

DOI: 10.17721/moca.2017.24-30

Оптимизирован состав мембран вольфрамат- и молибдат-селективных электродов на основе высших ЧАС. Установлено, что лучшие аналитические характеристики имеют электроды на основе хлоридов (трис-3,4,5-додецилокси)бензилтриметиламмоний (ТМ) и 4(3,4-дихлорофенил)бутилтриметиламмоний (ДЦФБТМ) с добавлением в состав мембран сольватирующей добавки – гептилового эфира п-трифторацетилбензойной кислоты. Определены их аналитические характеристики: нижние пределы обнаружения; коэффициенты селективности по отношению к мешающим хлорид, сульфат-, оксалат-ионам, молибдат- и вольфрамат-ионам, соответственно; рабочие диапазоны pH; наклоны электродных функций.

Ключевые слова: вольфрамат- и молибдат-селективные электроды, четвертичные аммониевые соли

Вольфрам, молибден и их соединения применяются в промышленности, поэтому увеличивается их содержание в сточных водах и природных объектах. Известны многочисленные методы фотометрического или экстракционно-фотометрического определения молибдена и вольфрама с применением реагентов, принадлежащих к различным классам органических соединений. Методы с применением дитиола, тиогликолевой кислоты, 8-гидроксихинолина, 8-меркапто-хинолина, флуоронов и т. д. относятся к высокочувствительным [1]. Несмотря на то что методы, основанные на цветных реакциях вольфрама и молибдена с различными органическими

реагентами, чрезвычайно многочисленны, в практике химического анализа используются лишь некоторые из них. Зачастую они непригодны для определения Mo(VI) в присутствии окрашенных ионов W(VI), что предполагает введение дополнительных операций [2].

Спектрофотометрическим методом определен молибден(VI) в почве и растительных образцах в виде Mo(V) — тиоцианатного комплекса [3]. Следовые количества молибдена(VI) спектрофотометрически определены с помощью гидразона салицилальдегида и ацетоуксусной кислоты [4].

Разработаны методики фотометрического и экстракционно-спектрофотометрического опре-

деления вольфрама в виде разнолигандных комплексов с 2-гидрокси-5-хлортиофенолом и гидрофобными аминами [5], с 6-хлор-3-гидрокси-2-фенил-4-оксо-4-*H*-1-бензопираном [6], с 3-гидрокси-2-(4-метоксифенил)-6-пропионил-4-*H*-хромен-4-оном [7]. Известно, что молибден и вольфрам образуют в кислой среде окрашенные комплексы с *o,o'*-диоксиязосоединениями, в частности, с люмогаллионом и магнизоном [8, 9].

Авторы [10] для определения Mo(VI) в присутствии не более чем 10-кратного избытка W(VI), предложили использовать метод твердофазной спектрометрии. В качестве фотометрического реагента использовали пирокатехиновый фиолетовый, нанесенный на анионит АВ-17хВ. Определения необходимо проводить при pH, равном 3.5.

Кроме фотометрического анализа известны каталитические, микробиологические, радиоактивационные, титриметрические, гравиметрические, полярографические, атомно-эмиссионные методы определения Mo(VI) и W(VI) [11–14].

Однако, из большого числа физико-химических методов анализа ионометрия относится к наиболее простым и доступным методам анализа. Известно [15], что состояние соединений вольфрама и молибдена в растворе является сложным, т.к. возможно образование различных изо- и полисоединений, что создает трудности для ионометрического определения ионов WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} .

В работе [16] описан WO_4^{2-} -селективный электрод (ИСЭ) на основе $Ni_2[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 8H_2O$, линейный диапазон определений которого составляет от $1.0 \cdot 10^{-5}$ до $1.0 \cdot 10^{-1}$ моль/л WO_4^{2-} в пленочном исполнении и от $1.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-1}$ моль/л WO_4^{2-} в твердоконтактном исполнении; рабочий диапазон pH электрода от 6.0 до 9.0; наклон электродной функции 28–29 мВ, время отклика 1–5 минут.

В работе [17] описан WO_4^{2-} -СЭ на основе комбинаций нерастворимых солей свинца в матрице из поливинилхлорида (ПВХ). Электрод на основе 75% $PbMoO_4$ и 25% $PbWO_4$ имеет линейный диапазон от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л WO_4^{2-} , оптимальный рабочий диапазон pH равен 5–6. Электрод с добавкой $PbReO_4$ имеет линейный диапазон от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л WO_4^{2-} , оптимальный диапазон pH равен 5–6.5. Разработанные ИСЭ также обратимы к молибдату, фосфату, фториду и хромату, т.е. мешающими являются те анионы, которые способны образовывать осадки с катионами свинца (в том числе гидроксид-ионы).

В работе [18] описан пленочный MoO_4^{2-} -СЭ на основе иодида тригептилдодециламмония. Определение MoO_4^{2-} проводится в присутствии $12.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л H_2O_2 . Электрод имеет близкий к нернстовому наклон электродной функции в

диапазоне концентраций от $2.0 \cdot 10^{-6}$ до $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л MoO_4^{2-} ; рабочий диапазон pH электрода от 5.0 до 7.0; срок службы 2 месяца; время отклика 2–3 минуты.

В работе [19] описан пленочный MoO_4^{2-} -СЭ на основе диаза-краун-эфира (18-краун-6), имеющий наклон 31.2 мВ, линейный диапазон $2.5 \cdot 10^{-5}$ – $1.0 \cdot 10^{-1}$ моль/л MoO_4^{2-} ; рабочий диапазон pH 5.8–10.9; время отклика 30 с; срок службы 1.5 месяца. Логарифмы коэффициентов селективности для разработанного электрода по отношению к мешающим иодид-, роданид-, нитрат-, нитрит-, сульфит-, сульфат-ионам находятся в пределах от -1.63 до -1.13; в присутствии бромид-, хлорид-, перманганат-ионов – от -3.26 до -2.24. К наиболее мешающим для MoO_4^{2-} -СЭ на основе 18-краун-6 относятся дихромат- и фосфат-ионы.

Однако, в приведенных работах [16–19] не приводится информации о влиянии состояния W(VI) и Mo(VI) в растворе на работу ИСЭ. Кроме того, рабочие диапазоны pH для таких ИСЭ (5.4–10.5; 5–6.5; 5.0–7.0; 5.8–10.9) вызывают некоторые сомнения, поскольку кислая среда способствует поликонденсационным и гидролитическим процессам в растворах, содержащих ионы WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} . Некоторые из разработанных ИСЭ имеют недостаточно высокую селективность к потенциалопределяющим ионам.

Несмотря на то, что имеются публикации, посвященные разработке MoO_4^{2-} -СЭ и WO_4^{2-} -СЭ, однако они немногочисленны.

Целью данного исследования является разработка пленочных ионоселективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС), обратимых к ионам WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} .

Экспериментальная часть

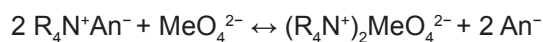
Материалы и методы исследования. Для изготовления мембран использовали ПВХ марки «Fluka» ионообменники (ЧАС) в бромидной или хлоридной формах: тринил-октадециламмоний (ТНОДА), (трис-3,4,5-додецилокси)бензилтриметиламмоний (ТМ), (трис-3,4,5-додецилокси)бензилтриэтиламмоний (ТЭ), (трис-3,4,5-додецилокси)бензилтрибутиламмоний (ТБ), (трис-3,4,5-додецилокси)бензилтриаурил-аммоний (ТЛ), 4-(3,4-дицетоксифенил)бутилтриметиламмоний (ДЦБТМ), синтезированные на кафедре аналитической химии Белорусского государственного университета; гептиловый эфир п-трифторацетиленбензойной кислоты (ГЭ), дибутилфталат х.ч. (ДБФ), тетрагидрофуран х.ч. Для приготовления растворов использовали следующие соли: молибдат и вольфрамат натрия 2-водные х.ч., аммиак водный х.ч., оксалат натрия х.ч., сульфат калия х.ч., хлорид калия х.ч.

Мембраны электродов изготавливали по методике, изложенной в [20]. Перевод

ионообменников в вольфраматную или молибдатную формы достигался вымачиванием электродов в 0.1 моль/л растворах Na_2WO_4 (pH≈9) или Na_2MoO_4 (pH≈8) в течение 1–1.5 суток при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$; внутрь электродов заливался раствор сравнения, содержащий $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л KCl и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л WO_4^{2-} или MoO_4^{2-} . Толщина мембран электродов составляла около 0.5–0.7 мм.

Анионообменная экстракция молибдат- или вольфрамат-ионов (MeO_4^{2-}) солями высших ЧАС

($\text{R}_4\text{N}^+\text{An}^-$), входящих в состав мембран, протекает по уравнению:



Растворы Na_2WO_4 или Na_2MoO_4 с концентрацией от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л готовили последовательным разбавлением $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л растворов.

В табл. 1 представлен состав мембран MoO_4^{2-} -СЭ и WO_4^{2-} -СЭ.

Таблица 1. Состав исследуемых мембран ИСЭ.

№ мембраны	ЧАС	Содержание, % масс.			
		ПВХ	ЧАС	ДБФ	ГЭ
WO ₄ ²⁻ -СЭ					
1	ГЛ	33	5	62	–
2		33	5	47	15
3	ТНОДА	33	5	62	–
4		33	5	47	15
5	ТБ	33	5	62	–
6		33	5	47	15
7	ТЭ	33	5	62	–
8		33	5	47	15
9	ТМ	33	5	62	–
10		33	5	47	15
11	ДЦФБТМ	33	5	62	–
12		33	5	47	15
MoO ₄ ²⁻ -СЭ					
13	ТЛ	33	5	62	–
14		33	5	47	15
15	ТНОДА	33	5	62	–
16		33	5	47	15
17	ТБ	33	5	62	–
18		33	5	47	15
19	ТЭ	33	5	62	–
20		33	5	47	15
21	ТМ	33	5	62	–
22		33	5	47	15
23	ДЦФБТМ	33	5	62	–
24		33	5	47	15

Градуировочные графики строили по данным измерения потенциала пары электродов в диапазоне концентраций от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л MoO_4^{2-} или WO_4^{2-} . По результатам измерений строили графическую зависимость $E-pC(\text{MeO}_4^{2-})$, которую использовали для оценки нижних пределов обнаружения (НПО) для ИСЭ. НПО для электродов рассчитывали по формуле [21]:

$$\text{НПО} = 10^{-\lg C(\text{MeO}_4^{2-})},$$

где $(-\lg C(\text{MeO}_4^{2-}))$ соответствует точке пересечения экстраполированных линейных участков электродных функций.

Коэффициенты селективности определялись методом отдельных растворов в варианте равных концентраций и рассчитывали по уравнению [21]:

$$K_{i,j}^{Pot} = 10^{\frac{(E_j - E_i) \times 2}{\theta}},$$

где E_i – потенциал в растворах основных ионов, мВ; E_j – потенциал в растворах мешающих ионов, мВ; $\theta = 2.3RT/n$.

Потенциал измеряли с помощью цифрового иономера И-160 при $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ, для измерения pH – стеклянный электрод ЭСЛ-1М.

Результаты и их обсуждение

В табл.2 обобщенно представлены анали-

тические характеристики электродов.

Из табл.2 видно, что аналитические характеристики электродов по мере улучшения стерической доступности обменного центра ЧАС возрастают, т.е. ИСЭ на основе ТМ и ДЦФБТМ имеют более низкие НПО и более высокую селективность к потенциалопределяющим ионам в присутствии мешающих хлорид-, сульфат-, оксалат-ионов, а также молибдат- или вольфрамат-ионов, соответственно.

Все электроды обладают близким к теоретическому наклоном электродных функций (рис. 1,2), который составляет 27–28 мВ/декаду.

Однако, электроды, не содержащие в составе мембран сольватирующей добавки (табл.1,2), не проявляют достаточной селективности в присутствии Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, что, конечно, могло бы осложнить их применение в анализе реальных объектов.

Таблица 2. Аналитические характеристики WO_4^{2-} -СЭ и MoO_4^{2-} -СЭ.

Вольфрамат-селективные электроды					
№ мембраны	Коэффициенты селективности по отношению к мешающим ионам				НПО, моль/л
	Cl^-	SO_4^{2-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	MoO_4^{2-}	
1	1.8	0.4	0.5	0.4	$2 \cdot 10^{-4}$
2	$4.5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	0.3	$7 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-5}$
3	1.6	0.3	0.65	0.35	$1 \cdot 10^{-4}$
4	$2 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	0.4	$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5}$
5	1.1	0.15	0.8	0.1	$7 \cdot 10^{-5}$
6	$9.5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	0.1	$2 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-6}$
7	0.7	0.1	1	$8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-5}$
8	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$
9	0.4	$9 \cdot 10^{-2}$	1.5	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$
10	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$
11	0.1	$8 \cdot 10^{-3}$	1.7	$4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$
12	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$5.5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Молибдат-селективные электроды					
№ мембраны	Коэффициенты селективности по отношению к мешающим ионам				НПО, моль/л
	Cl^-	SO_4^{2-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	WO_4^{2-}	
13	1.7	0.1	0.55	0.25	$7 \cdot 10^{-5}$
14	$9 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	0.2	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$
15	1.5	$9 \cdot 10^{-2}$	0.55	0.2	$5 \cdot 10^{-5}$
16	$6 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	0.15	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-6}$
17	1.0	$7.5 \cdot 10^{-2}$	0.65	$9 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5}$
18	$4 \cdot 10^{-3}$	$5.5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$
19	0.6	$6 \cdot 10^{-2}$	0.8	$6 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$
20	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$
21	0.4	$5 \cdot 10^{-2}$	0.9	$4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$
22	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$
23	0.25	$4 \cdot 10^{-2}$	1.0	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$
24	$8.5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$

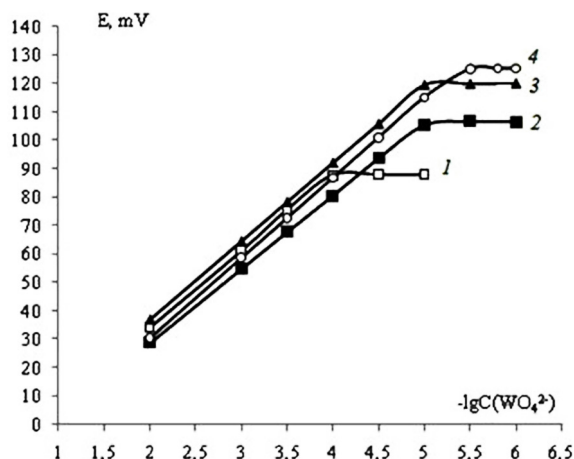


Рис. 1. Электродные функции некоторых WO_4^{2-} -СЭ на основе: 1 – ТНОДА+ДБФ, 2 – ТНОДА+ДБФ+ГЭ, 3 – ТМ+ДБФ, 4 – ТМ+ДБФ+ГЭ.

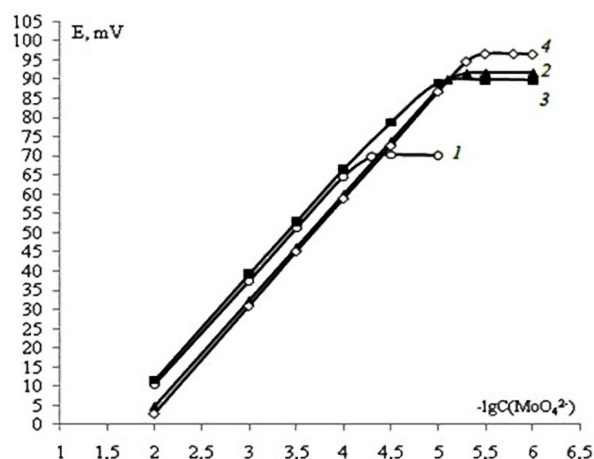


Рис. 2. Электродные функции некоторых MoO_4^{2-} -СЭ на основе: 1 – ТНОДА+ДБФ, 2 – ТНОДА+ДБФ+ГЭ, 3 – ТМ+ДБФ, 4 – ТМ+ДБФ+ГЭ.

В предыдущих исследованиях было показано [22], что введение в состав мембран SO_4^{2-} -СЭ нейтрального переносчика (гексилового эфира п-(трифтор)ацетилбензойной кислоты) способствует усилению экстракции и дальнейшему увеличению селективности к гидрофильным ионам SO_4^{2-} .

В работе [23] для увеличения степени экстракции ионов SO_4^{2-} и HSO_4^- предлагается также использовать производное трифторацетилбензола – это 1-(трифторацетил)-3,5-динитро-4-хлорбензол. Такие сольватирующие добавки [24] содержат в своей структуре положительно заряженные атомы углерода, поэтому эффективно сольватируют анионы, особенно те, у которых отрицательный заряд сосредоточен на одном или более атомах ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HSO_4^- , карбоксилат-ионы и др.), поэтому для улучшения аналитических характеристик MoO_4^{2-} -СЭ и WO_4^{2-} -СЭ предложено модифицировать электроды с помощью нейтрального переносчика (ГЭ).

ГЭ образует с ЧАС в кислородсодержащих анионных формах прочные сольваты различного строения с высокими константами образования [25], что приводит к увеличению констант обмена этих анионов на более гидрофобные, например, хлориды, оксалаты и улучшению селективности MoO_4^{2-} -СЭ и WO_4^{2-} -СЭ к потенциалопределяющим ионам в их присутствии (табл. 2).

Для WO_4^{2-} -СЭ, в целом, коэффициенты селективности имеют более высокие значения чем для MoO_4^{2-} -СЭ в присутствии мешающих ионов, что, видимо, связано с более сильным сродством к фазе мембраны ионов MoO_4^{2-} , чем потенциалопределяющих ионов WO_4^{2-} .

Установлено, что потенциал для WO_4^{2-} -СЭ мало зависит от pH при значениях, превышающих 9 единиц, для MoO_4^{2-} -СЭ – при значениях,

превышающих 7.5–8.0. Соответствующие значения pH растворов поддерживали с помощью разбавленного раствора аммиака, однако так, чтобы они не превышали 9–9.2 для WO_4^{2-} -СЭ и 7.8–8.1 для MoO_4^{2-} -СЭ. Высокие значения pH способствуют накоплению карбонатов, которые оказывают сильное мешающее влияние на потенциал электродов и ухудшают воспроизводимость результатов. Более низкие значения pH также недопустимы, т.к. способствуют гидролитическим и поликонденсационным процессам в растворах.

На рис.3,4 представлены зависимости электродного потенциала WO_4^{2-} -СЭ и MoO_4^{2-} -СЭ (на основе ТМ с добавлением в состав мембран сольватирующей добавки – ГЭ) от концентрации мешающих ионов.

Со временем наклоны MoO_4^{2-} -СЭ и WO_4^{2-} -СЭ снижаются примерно до 10–15 мВ/декаду. Возможно образуются четырех- или шестизарядные полимоны, которые накапливаются в мембранах вследствие усиленной их сольватации с помощью ГЭ.

При разработке MoO_4^{2-} -СЭ и WO_4^{2-} -СЭ использовались только свежеприготовленные растворы, хранящиеся не более 2–3 суток. При соблюдении этого условия удается получать более воспроизводимые результаты.

В табл.3 представлен краткий сравнительный анализ разработанных нами MoO_4^{2-} -СЭ и WO_4^{2-} -СЭ и некоторых известных MoO_4^{2-} -СЭ и WO_4^{2-} -СЭ.

Разработанные нами электроды по своим аналитическим характеристикам конкурентоспособны с известными MoO_4^{2-} -СЭ и WO_4^{2-} -СЭ.

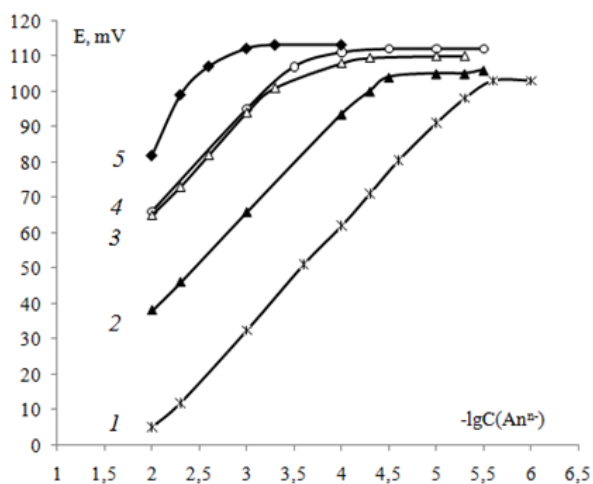


Рис.3. Зависимость электродного потенциала WO_4^{2-} -СЭ (1) от концентрации оксалат- (2), молибдат- (3), сульфат- (4) и хлорид-ионов (5).

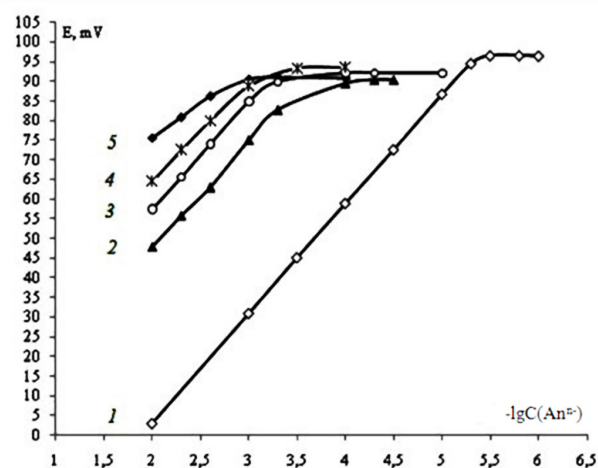


Рис.4. Зависимость электродного потенциала MoO_4^{2-} -СЭ (1) от концентрации оксалат- (2), сульфат- (3), вольфрамат- (4), хлорид-ионов (5).

Таблица 3. Сравнительный анализ MoO_4^{2-} -СЭ и WO_4^{2-} -СЭ.

Характеристика	Литература				MoO_4^{2-} -СЭ¹	WO_4^{2-} -СЭ¹
	[16]	[18]	[19]	[26]		
Наклон, мВ/декаду	28–29	–	31.2	29.2 ± 0.56	27–28	27–28
Линейный диапазон, моль/л	10^{-5} – 10^{-1}	$2 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$	$3.16 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$	$6.3 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-2}$	$3.5 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-2}$
НПО, моль/л	–	–	–	$1.98 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Рабочий диапазон pH	6–9	5.0–7.0	5.8–10.9	6–10	Более 7.5	Более 9.0
Время отклика	1–5 мин	2–3 мин	30 с	30 с	2–3 мин	2–3 мин
Время жизни	–	2 мес	45 дней	–	–	–
Коэффициенты селективности по отношению к мешающим ионам	–	–	$3.7 \cdot 10^{-2}$ (NO_3^-) $7.1 \cdot 10^{-2}$ (SO_4^{2-}) $4.2 \cdot 10^{-3}$ (Cl^-)	0.17 (NO_3^-) 0.53 (WO_4^{2-}) 0.17 (Cl^-) 0.595 ($C_2O_4^{2-}$)	$4 \cdot 10^{-3}$ (SO_4^{2-}) $3 \cdot 10^{-3}$ (WO_4^{2-}) $1 \cdot 10^{-3}$ (Cl^-) $2 \cdot 10^{-2}$ ($C_2O_4^{2-}$)	$6 \cdot 10^{-3}$ (SO_4^{2-}) $6 \cdot 10^{-3}$ (MoO_4^{2-}) $2 \cdot 10^{-3}$ (Cl^-) $7 \cdot 10^{-2}$ ($C_2O_4^{2-}$)

¹ Электроды №10 и №22.

Заключение

Оптимизирован состав мембран MoO_4^{2-} -СЭ и WO_4^{2-} -СЭ. Установлено, что большая селективность и более низкие НПО проявляются для MoO_4^{2-} -СЭ и WO_4^{2-} -СЭ на основе хлоридов

4(3,4-дигетероциклический)бутилтриметиламмония и (трис-3,4,5-дигетероциклический)бензилтриметиламмония с введением в состав мембран сольватирующей добавки – гептилового эфира п-трифторацетилбензойной кислоты.

Литература

1. Марченко З., Бальцержак М.К., Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2007. С. 711.

2. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. С. 448.

3. Tunçeli A., Türker A.R. Solid-phase extraction and spectrophotometric determination of molybdenum(VI) in soil and plant samples as a Mo(V)-thiocyanate complex, *Microchim. Acta*. 2004, 144

(1–3), 69–73.

4. Srilalitha V., Raghavendra Guru Prasad A., Raman Kumar K. Spectrophotometric determination of trace amounts of molybdenum(VI) using salicylaldehyde acetoacetic acid hydrazone, *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara)*. 2010, 55 (2), 110–113.

5. Залов А.З., Вердизаде Н.А. Экстракционно-спектрофотометрическое определение вольфрама с 2-гидрокси-5-хлорифенолом и гидрофобными аминами, *Журн. аналит. химии*. 2013, 68 (3), 230–234.

6. Joginder P., Bawejaand R.K., Kumar S. Spectrophotometric determination of tungsten(VI) after extraction of its θ -chloro-3-hydroxy-2-phenyl-4-oxo-4H-1-benzopyran complex into chloroform, *Arch. Appl. Sci. Res.* 2013, 5 (3), 81–89.

7. Dass R., Kumar A. Extractive spectrophotometric determination of molybdenum(VI) using 3-hydroxy-2-(4-methoxyphenyl)-6-propionyl-4H-chromen-4-one as a new reagent, *Indian J. Chem.* 2004, 43A, 576–578.

8. Иванов В.М., Рыбаков А.В., Фигуровская В.Н. Химико-аналитические характеристики комплексов молибдена(VI) с люмогаллионом ИРЕА (магнезоном ИРЕА) в присутствии гидроксил-амина, *Вестн. Мос. ун-та. Сер. 2: Химия* 1997, 38, 345–349.

9. Иванов В.М., Дегтерев М.Ю. Фото-метрические и цветометрические характеристики комплексов вольфрама(VI) с 8,8'-диоксизосоединениями, *Вестн. Мос. ун-та. Сер. 2: Химия*. 2001, 42, 270–275.

10. Барбалит Ю.А., Иванов В.М., Поленова Т.В., Федорова Н.В. Сорбция комплекса пирокатехинового фиолетового с молибденом (VI) на анионите АВ-17хВ, *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия*. 1998, 39(3), 174 – 177.

11. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. М.: Академия наук СССР, 1962. С. 303.

12. Бусев А.И., Иванов В.М., Соколов Т.А. Аналитическая химия вольфрама. М.: Наука, 1976. С. 240.

13. Мирзаева Х.А., Микаилова З.Р., Бакмаева М.И. Гравиметрическое определение молибдена (VI) в концентратах, *Зав. лаб. Диагностика материалов*. 2011, 77(8), 8–10.

14. Романова Н.Б., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю., Титов В.И., Гундобин Н.В., Полева Т.Г., Симонова Н.И., Власова О.Я., Борзенко А.Г. Определение вольфрама, титана, молибдена, ниобия, ванадия в сталях и сплавах на никелевой основе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой,

Зав. лаб. Диагностика материалов. 2013, 79(3), 3–7.

15. Мохосоев М.В., Шевцова Н.А. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах. Улан-Удэ: Бурятское книжное изд-во, 1977. С. 168.

16. Polyakov E.V., Manakova L.I., Maksimova L.G., Denisova T.A., Gyrdasova O.I. Tungstate-Selective Electrode, *J. Anal. Chem.* 2002, 57(5), 452–455.

17. Lee D.A., Cheng K.L. An anion selective membrane electrode based on a mixture of insoluble lead salts, *Talanta*. 1990, 37, 901–904.

18. Jianguo Wang, Lingling Wang, Yinghui Han, Jianbo Jia, Lili Jiang, Weiwei Yang, Qiaohua Sun, Hui Lv. PVC membrane electrode based on triheptyl dodecyl ammonium iodide for the selective determination of molybdate(VI), *Anal. Chim. Acta*. 2007, 589(1), 33–38.

19. Sethi B., Kumar S., Singh R., Gupta V.K., Singh L.P. Molybdate Anion Recognition through a Cationic Crowned Ionopore Based Electrochemical Sensor: Detection of an Environmental Pollutant, *Int. J. Env. Sci.* 2011, 1(6), 1361–1372.

20. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М.: Мир, 1980. С. 288.

21. Морф Вернер Е. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир, 1985. С. 280.

22. Егоров В.В., Назаров В.А., Окаев Е.Б., Павлова Т.Е. Новый сульфатселективный электрод и его применение в анализе, *Журн. аналит. химии*. 2006, 61(4), 416 – 422.

23. Гулевич А.Л., Рахманько Е.М., Шмыглева Т.А. Анионообменная экстракция сульфат и гидросульфат-анионов растворами высших четвертичных аммониевых солей, *Вестн. НАН Б. Серия хим. наук*. 2001, 4, 14 – 17.

24. Рахманько Е.М., Гулевич А.Л., Подтероб А.П., Сенин П.В. Сольватирующие свойства гексилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты и его аналогов в анионообменных экстракционных системах, *Журн. аналит. химии*. 1998, 53(6) 585–588.

25. Егоров В.В., Ляковский П.Л., Тарибо М.Г., Назаров В.А., Рахманько Е.М., Станишевский Л.С., Окаев Е.Б. Влияние природы жидкого анионообменника на селективность анион-селективных электродов, *Журн. аналит. химии*. 2010, 65(11), 207–216.

26. Khodakarami H., Ghouchian H.O. PVC-Based Cerium Phosphate Membrane Exhibiting Selectivity for Molybdate Anions, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 2000, 19(2), 51–55.