

жидкостей в неполярных растворителях [2]. Такая чувствительность связана со структурной нежесткостью НР и обусловлена конформационной зависимостью β-фосфорного ИСТВ.

В случае НР **1(z)** фосфорноэфирный остаток может находиться в аксиальном и экваториальном положении относительно циклогексильного остова. При конформационном переходе типа «кресло-кресло» **1(z)<sub>a</sub>** ↔ **1(z)<sub>e</sub>** (рис. 2) наблюдалось образование внутренней водородной связи, которая стабилизируется в неполярных растворителях. Методом ЭПР впервые определены термодинамические параметры конформационного равновесия в толуоле ( $\Delta H = -18$  кДж/моль,  $\Delta S = -75$  Дж/(моль·К)) в температурном диапазоне  $193 < T < 293$  К, причем при высоких температурах в спектрах ЭПР превалирует конформер **1(z)<sub>a</sub>**, а при низких – **1(z)<sub>e</sub>**. НР **1(e)** (рис. 1) в исследованном температурном диапазоне динамически не активен.

Эффективная константа скорости восста-

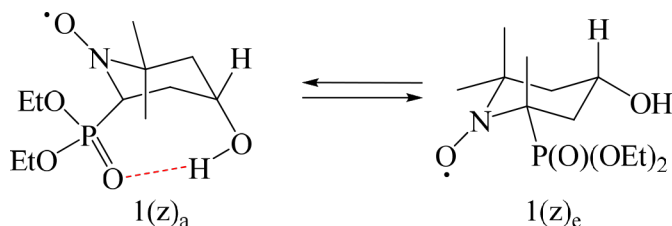


Рис. 2. Конформационное равновесие, реализующее в случае НР **1(z)**

новления НР **1(z)** аскорбат-анионом в водном 50 мМ фосфатном буфере оказалась вдвое больше, чем у НР **1(e)**, что объясняется меньшим экранированием радикального фрагмента НР **1(z)** из-за его конформационной лабильности. Отметим, что константы скорости восстановления НР **2**, содержащего ОН- группу в 4-м положении циклогексильного остова выше, чем у НР **3, 4**, что может быть связано с участием ОН-группы в механизме одноэлектронного восстановления НР, благодаря наличию протолитического равновесия типа  $-\text{OH} = -\text{O}^- + \text{H}^+$  с возможностью последующего редокс-процесса с участием алколят-аниона.

### Список литературы

1. *Imidazoline nitroxides: In 2 v. / E.d. Volodarsky. L.B. – Boca Raton, FL: CRC Press, 1988. – Vol.1: Synthesis and properties. – 222p. – Vol.2: Applications. – 162p.*
2. *Audran G. et al. Solvent effect in β-phosphor-*

*ylated nitroxides. Part 4: detection of traces of water by electron paramagnetic resonance // Organic & biomolecular chemistry, 2016. – T.14. – №4. – P.1288–1292.*

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОДА

Ю.А. Полубояринова

Научный руководитель – к.х.н., доцент С.В. Шумар

Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, ju-li-a.kz@mail.ru

Цинк является одним из важных элементов, необходимых для нормальной жизнедеятельности организма и широко применяемым в различных отраслях промышленности. Контроль за содержанием элемента в различных объектах возложен на физические и физико-химические методы анализа, многие из которых требуют наличие дорогостоящей аппаратуры [1]. Потенциометрический метод анализа позволяет проводить измерение концентраций определяемых ионов в широком диапазоне концентраций, а

компьютерная обработка результатов анализа позволяет снизить предел обнаружения и повысить точность анализа. Огромный выбор индикаторных электродов расширяет возможности метода. В данной работе изучены возможности нового электрохимического сенсора (ТКС) твердого композитного углеродсодержащего электрода для определения цинка методом потенциометрического титрования. Изучаемый электрод имеет длительное время жизни без обновления поверхности, низкую стоимость, обладает воз-

возможностью объемной и поверхностной модификацией как проводящей, так и изолирующей фазы [2].

Потенциометрическое титрование проводилось на рН метре/ионометре ИТАН. Для обработки кривых титрования использовался метод фрагментарной линеаризации Б.М. Марьянова [3]. Данный метод позволяет с высокой точностью определять точку эквивалентности и другие физикохимические константы используя любые участки на кривых титрования.

В качестве титранта для проведения осадительного потенциометрического титрования применяли раствор диэтилдитиокарбамата натрия ДДТК-На. Данный реагент образует малорастворимые прочные комплексные соединения с определенным числом сульфид-образующих ионов, а также позволяет проводить дифференцированное определение нескольких ионов из одного раствора [4]. В слабых и щелочных средах титрант образует с ионами цинка (II) малорастворимый комплекс белого цвета в соотношении 2 : 1  $Zn(DDTC)_2$ . Для постоянства ионной силы растворов и подавления гидролиза использовали растворы фоновых электролитов: тартрата калия натрия, нитрата калия, борной кислоты, аммиачный буферный раствор. Модельные растворы цинка  $1 \times 10^{-3} \div 4 \times 10^{-6}$  М готовили методом последовательного разбавления исходного стандартного раствора.

Электродом сравнения служил насыщенный хлорид-серебряный электрод. В ходе рабо-

ты установлена возможность определения цинка в широком диапазоне рН 3–10. В сильнокислых средах титрование невозможно вследствие разложения титранта, а в сильнощелочных из-за гидролиза. При  $pH > 6$  выпадает осадок  $Zn(OH)_2$ , однако в присутствии тартрата калия -натрия с последующим добавлением раствора аммиака определение удается провести и в сильнощелочных средах. Полученные кривые титрования имели нисходящую форму с четким скачком ЭДС в точке титрования. С увеличением рН наблюдается уменьшение скачка ЭДС на кривой титрования, что влияет на точность определения точки эквивалентности. В сравнении с ионоселективными электродами применяемыми для определения цинка изучаемый новый сенсор имеет следующие преимущества: короткое время отклика, более точное определение сигнала в разбавленных растворах, длительное время эксплуатации. Исследованы и установлены оптимальные условия определения цинка с использованием (ТКС) в качестве индикаторного электрода (диапазон рабочих концентраций, рН, состав фонового электролита), определены электродные характеристики сенсора. Проведенные исследования позволяют рекомендовать использование твердого композитного углеродсодержащего электрода для определения цинка методом потенциометрического титрования в качестве альтернативы более дорогостоящим ионоселективным электродам.

### Список литературы

1. Животисец В.П. Аналитическая химия цинка. – М: Наука, 1975. – 200с.
2. Носкова Г.Н. Твердые углеродсодержащие композитные электроды для определения элементов вольтамперометрическими методами: Автореф. Диссертация на соискание научной степени. Доктор химических наук. – Томск: ТГУ, 2012. – 12с.
3. Марьянов Б.М. Метод линеаризации в инструментальной титриметрии. – Томск: Изд-во. Том.ун-та, 2001. – 158с.
4. Кузьмина Е.А., Шумар С.В. Потенциометрическое определение некоторых тяжелых металлов с использованием твердых композитных электродов / Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук, 2015.