

ИОНОМЕТРИЯ В ОРГАНИЗОВАННЫХ РАСТВОРАХ ПОВЕРХНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

©2004 Л.П. Логинова



Логинова Лидия Павловна. Химик, доктор химических наук, профессор. Докторская диссертация: „Ионометрия в многокомпонентных и организованных растворах: параметры электродного отклика, особенности градуировки и ионобufferные системы” (2001 г.). Родилась в 1950 г. в с. Пирого Полтавской обл. В 1972 г. окончила химический факультет Харьковского государственного университета. После окончания аспирантуры кафедры химической метрологии и защиты кандидатской диссертации работает на химическом факультете университета, в настоящее время — заведующая кафедрой химической метрологии. В 80-е годы возглавляла работы кафедры по метрологическому обеспечению ионометрии. Развила подход Н.П. Комаря к созданию шкал ионных активностей, установила границы применимости основного допущения. Определила коэффициенты активности ряда катионов и анионов, в частности, тех, для которых неприменима концепция Бейтса-Робинсона. Исследовала метрологические аспекты применения мембранных электродов невысокой селективности для двухкомпонентного анализа. В 90-е годы разработала новые ионобufferные системы для градуировки ионселективных электродов в водных, водно-этанольных растворах и организованных средах. Предложила новый принцип создания аниобufferных систем. Изучила влияние организованных сред на кислотно-основные и комплексообразующие свойства фосфиновых и фосфиновых кислот. Сейчас ведет исследования по применению организованных растворов поверхностно-активных веществ в гибридных методах анализа: мицеллярной жидкостной и тонкослойной хроматографии.

БИОМИМЕТИЧЕСКИЕ КОНЦЕПЦИИ В ИОНОМЕТРИИ И ИОНОМЕТРИЯ
В СИСТЕМАХ-БИОМИМЕТИКАХ

МЕТОДОЛОГИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ИСЭ В РАСТВОРАХ ПАВ И
МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СРЕДАХ.

МОДЕЛЬ ОТКЛИКА ИСЭ НА МОНОМЕРЫ ПАВ И ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ККМ.

МОЖНО ЛИ ИСПОЛЬЗОВАТЬ ИСЭ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПРЕДМИЦЕЛЛЯРНОЙ АГРЕГАЦИИ?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ K_B ИЗ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ.

ВЫВОДЫ

Резюме. Рассмотрено влияние идей и задач биологии и биохимии на развитие ионометрии — потенциометрии с мембранными электродами. Концепция жидких мембран оказалась наиболее плодотворной при создании электродов, предназначенных для определения липофильных органических ионов, таких как мономеры поверхностно-активных веществ (ПАВ). Мембранные электроды такого типа представляют собой средство прямого контроля процессов в организованных растворах ПАВ как биомиметических системах. Приведен обзор мешающих влияний, возникающих при измерениях с мембранными электродами; рассмотрена специфика помех в организованных средах. Обобщен опыт исследования мешающих влияний в ионометрии и описаны способы устранения ряда помех при количественном определении поверхностно-активных веществ и при потенциометрическом исследовании процессов самоагрегации. Обосновано применение ионометрии для изучения предмицеллярной агрегации и для определения констант связывания неорганических ионов биомиметиком — мицеллярной псевдофазой.



Ионометрия является той областью электрохимического анализа, на развитие которой существенное влияние оказали идеи и задачи биохимии и биологии. Исследования природных биоэлектрических явлений положили начало созданию искусственных мембранных систем [1]; на этой основе были разработаны мембранные ионселективные электроды (ИСЭ). В свою очередь, первые ИСЭ создавали, прежде всего, для изучения биологических процессов. Первым из жидкостномембранных ИСЭ стал кальций-селективный электрод, поскольку контроль несвязанного кальция в биологических жидкостях составлял крайне важную задачу физиологических исследований. В последующие десятилетия ионометрия стала стандартным методом определения ионизированного кальция, натрия и калия в крови [2-4]. Ионселективные сенсоры признаны радикальным средством клинического анализа микропроб сложнейших биологических объектов, таких как плазма крови, мышечные ткани и др. [5].

Эти тенденции сохраняются и в современной ионометрии. Принцип “подражания природе”, с которого начиналась электрохимия мембран, в современной ионометрии воплощен в “стратегии биомиметиков”, когда направленный выбор ионофоров и проектирование новых ионселективных мембран осуществляется на основе имитации взаимодействий между ионами и фрагментами биомолекул [6]. Среди новых разработок преобладают ИСЭ, селективные к биокомпонентам [7-15], ИСЭ для клинической химии и фармации [16-20], определения физиологически активных [21-26] и поверхностно-активных веществ [27-30].

В этом перечне не случайно оказались ИСЭ для поверхностно-активных веществ (ПАВ). Разработки в этой области, безусловно, интересны для химического анализа и экоаналитического контроля. ПАВ относятся к реагентам массового использования и являются распространенными загрязнителями окружающей среды. Актуальной остается задача улучшения метрологических характеристик ионометрического определения ПАВ в реальных объектах, в частности, повышение селективности при анализе многокомпонентных смесей ПАВ.

С другой стороны, интерес к ПАВ в ионометрии отражает общий интерес к растворам ПАВ как особым реакционным средам. При определенных концентрациях в растворах ПАВ происходит самоорганизация мономерных молекул или ионов в микроагрегаты типа мицелл, везикул, бислоев [31-33]. В последнее время такие системы часто называют «организованными растворами», что отражает более высокий уровень их структурной организации по сравнению с истинными растворами [31]. По принципу строения микроагрегаты ПАВ похожи на биологические микроагрегаты, поэтому ультрамикрорегерогенные растворы ПАВ принято считать биоподобными средами (биомиметиками) [34]. Внимание исследователей к свойствам организованных растворов ПАВ обусловлено как самой этой аналогией, перспективной для моделирования биосистем, так и специфическими возможностями организованных реакционных сред влиять на свойства растворенных веществ и протекание химических процессов.

Организованные растворы ПАВ могут составить альтернативу органическим растворителям как среда для ионометрического определения и исследования веществ, практически нерастворимых в воде. Водные мицеллярные растворы ПАВ используются на этапе пробоподготовки как эффективные экстрагенты для извлечения компонентов из клеточных мембран, микробных культур, твердых матриц (почвы, осадки) [35-36]. Растворы, содержащие прямые [37] и обратные [38] мицеллы ПАВ, применялись в качестве сред для потенциометрического титрования.

В фундаментальных исследованиях организованных растворов ПАВ методы ионометрии занимают уникальное место, поскольку обеспечивают прямое измерение активности мономеров ПАВ или противоионов в исследуемой системе. Ионометрия позволяет изучать кинетику фазового обмена солюбилизированных веществ и их фазовое распределение, размер мицелл и ККМ, предмицеллярную агрегацию [32, с. 188], образование смешанных мицелл, взаимодействие ПАВ с полимерами, полиэлектролитами, белками и т.п. [39].

В ранних работах такого рода применялись ИСЭ с откликом на неорганические противоионы [40-41]. Однако наиболее прямым и подходящим средством изучения процессов в растворах ПАВ являются ИСЭ, обладающие откликом на мономерные частицы ПАВ — анионы или катионы ионогенных ПАВ, молекулы неионных ПАВ. В силу своих специфических свойств (наличие гидрофобных фрагментов, склонность к образованию ионных пар), ионы ПАВ являются удобными объектами для создания соответствующих ИСЭ, что подтверждают многочисленные публикации. Электроды для определения ПАВ создавали на основе принципа ионного обмена, с жидкостными мембранами, чаще всего с полимерной матрицей, как правило, поливинилхло-

ридной (ПВХ). Далее обнаружилось, что для отклика на ионы ПАВ не обязательно создавать специальные ИСЭ. Коммерческие ИСЭ с ПВХ-мембранами, предназначенные для определения неорганических катионов или анионов, после вымачивания в растворах ПАВ начинали функционировать как ПАВ-селективные [42-44]. Благодаря высокому сродству мономеров ПАВ к липофильным мембранам, модифицированные таким образом ИСЭ утрачивают первичную электродную функцию и имеют высокие коэффициенты селективности по отношению к индивидуальному ПАВ в присутствии неорганических ионов. Совсем недавно появилось сообщение о том, что отклик на катионы ПАВ проявляют ПВХ-мембраны без ионообменника, содержащие в качестве пластификатора производные нитрофенилоктилового эфира [45].

Постепенно поиск новых ионообменников для ИСЭ стал заходить в тупик [1, с. 230], и на этом пути вряд ли можно ожидать улучшения метрологических характеристик ИСЭ для определения ПАВ. Новый подход к повышению селективности ионометрического определения ПАВ состоит в модификации мембранной поверхности молекулярными ситами: нейлоновыми, хитиновыми, ПВХ, полиметакрилатными — с разными размерами пор [46-47]. Модифицированные таким образом электроды позволяют определять отдельные компоненты в смеси алкилсульфатов с разной длиной углеводородного радикала. Однако и электроды на основе ионообменных мембран, проявляющие, по существу, групповую селективность к ПАВ определенного типа, вполне пригодны для исследования растворов индивидуальных ПАВ или смеси ПАВ разных типов, например, анионогенного и неионного.

В данной статье приведен обзор возможностей исследования организованных растворов ПАВ с помощью ИСЭ, проанализированы возникающие при этом помехи и обоснованы способы их устранения.

Методология применения ИСЭ в растворах ПАВ и микрогетерогенных средах.

Корректное применение ИСЭ связано с устранением помех со стороны сопутствующих компонентов, которые влияют на саму мембрану, на параметры аналитического сигнала или состояние потенциалопределяющего иона [48-49]. Влияние мешающих компонентов устраняют химическими, инструментальными или расчетными способами [50]. Уникальная способность ПАВ к самоорганизации создает специфические помехи при измерениях с ИСЭ, в частности, при количественном определении самих ПАВ. Если обычно изменение химической формы потенциалопределяющего иона вызвано взаимодействием с сопутствующими компонентами, то изменение химической формы ПАВ может быть связано с изменением только концентрации ПАВ. Возникающую за счет этого неоднозначность результатов при определении ПАВ нельзя устранить обычной для ионометрии практикой стабилизации фонового состава. Проблемы мешающих влияний при измерениях с различными ИСЭ в растворах ПАВ, истинных или организованных, отображены на схеме 1.

Отдельные помехи неустранимы, например, влияние ПАВ на жидкостные, в том числе и пластифицированные мембраны, предназначенные для определения неорганических ионов [51-55]. В одних случаях это выражается в химическом отравлении мембраны, что наблюдалось в растворах катионного диметилдидециламмоний бромида для калий-селективного электрода с ПВХ мембраной на основе валиномицина [55]. В других случаях влияние ПАВ обусловлено конкуренцией за ионообменные мембранные центры между первичным неорганическим ионом и ионом ПАВ с тем же знаком заряда. Так, Ca^{2+} -селективный электрод на основе жидкостной мембраны более селективен к катионам ПАВ Хиамин, чем к катионам кальция, поскольку константа скорости реакции Хиамин — активный ионообменный центр выше соответствующей константы для катиона Ca^{2+} [54]. Экстракция ПАВ в липофильную мембрану ведет к потере основной электродной функции [42-44, 54-55]; коэффициенты селективности ИСЭ по отношению к ионам ПАВ выше единицы [56].

С экстракцией в фазу мембраны связано также влияние на жидкостномембранные ИСЭ ионов ПАВ, заряженных противоположно заряду первичного иона. Так, например, влияние анионных ПАВ алкилбензолсульфатов на кальций-селективный электрод вызвано тем, что ионы ПАВ, экстрагируясь, образуют в мембране дополнительные ионообменные центры (site) [54]. Это влияние удалось устранить инструментальным способом, специально вводя ПАВ при формировании мембраны кальций-селективного электрода. При этом образуется ионообменник со

смешанными центрами, и электрод перестает чувствовать влияние ПАВ. С такими Ca^{2+} -селективными электродами изучено взаимодействие ионов кальция с анионным ПАВ [54].

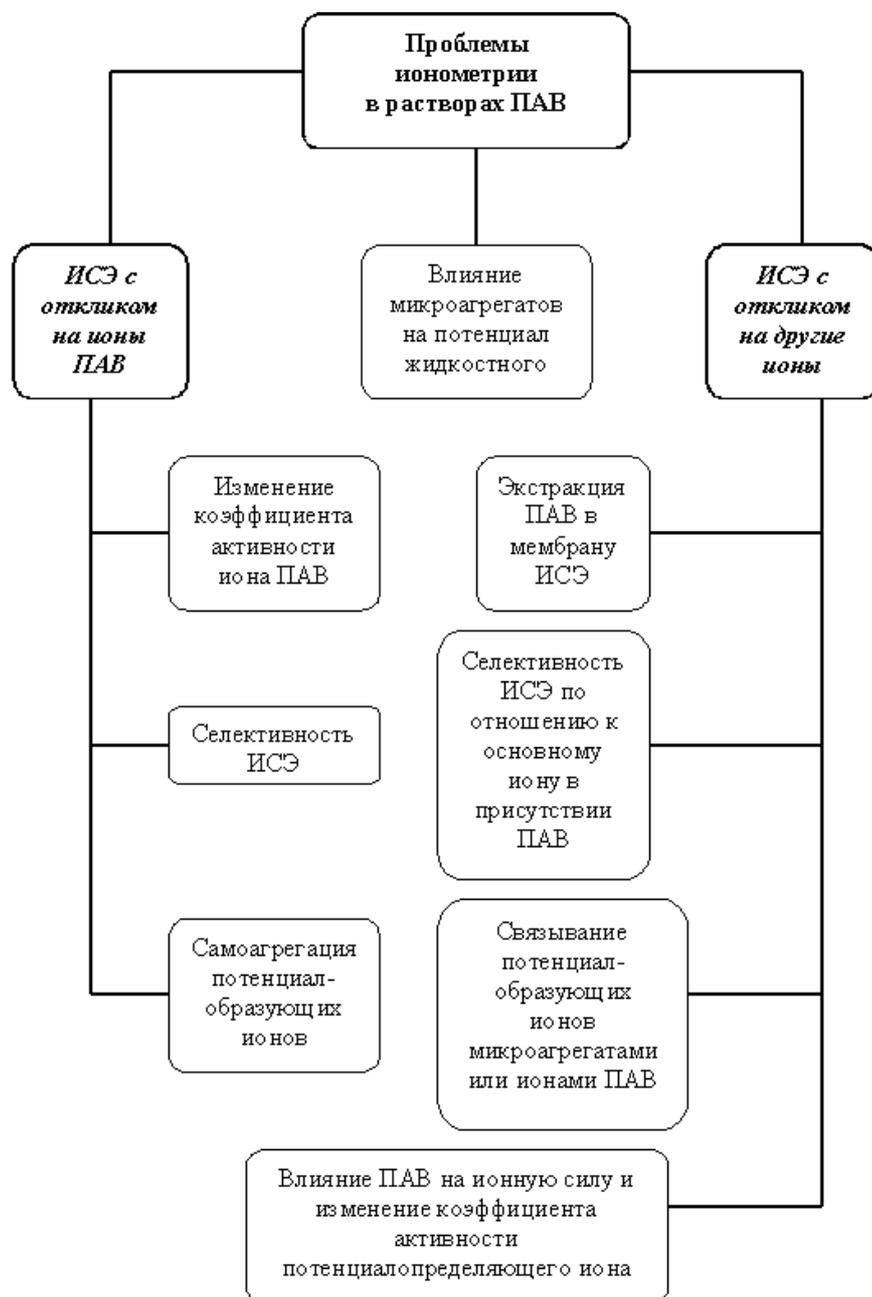


Схема 1

Особого внимания заслуживает влияние неионогенных ПАВ на отклик ИСЭ с полимерными катионселективными мембранами на основе нейтральных переносчиков заряда [57-58]. Такие ИСЭ применяются в газо-электролитных анализаторах крови, а некоторые неионогенные ПАВ входят в состав градуировочных и промывных растворов. Полиэтиленоксидные и полипропиленоксидные цепи неионогенных ПАВ образуют комплексы с катионами Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Na^+ [59], аналогично нейтральным переносчикам заряда. Эта аналогия с учетом способности ПАВ к экстракции в мембрану объясняет, почему в присутствии Бридж 35 и Тритон X-100 на 3-7 порядков сокращается рабочий диапазон рН-электродов с пластифицированными мембранами, а в случае ПВХ мембраны с ковалентно закрепленным пипиназином наблюдается еще и параллельный сдвиг градуировочного графика [57].

В связи с вышесказанным для контроля активности противоионов в растворах ПАВ и потенциометрического исследования комплексообразования в организованных средах-биомиметиках [60] могут применяться лишь ИСЭ с твердофазными или стеклянными мембранами.

Другие помехи, указанные на схеме 1, можно устранить расчетными или химическими методами [50]. Методической основой устранения помех являются средства градуировки, адекватные конкретным задачам ионометрических определений, и количественные характеристики, необходимые для расчета поправок на разные типы мешающих влияний [48].

Рассмотрим способы устранения помех, связанных с коэффициентами активности потенциалопределяющего иона.

По методу, предложенному Н.П. Кома-рем, нами количественно охарактеризовано влияние ионной силы на коэффициенты активности анионов додецилсульфата (DS^-) и некоторых других алкилсульфатов и алкилсульфонатов [48, 61]. Обнаружено, что специфика состояния дифильного аниона в водном растворе обуславливает и специфику зависимости коэффициента активности от ионной силы по сравнению с неорганическими ионами (рис. 1). Ранее высказывалось предположение, что коэффициенты активности ионов ПАВ близки к единице [62]; результаты эксперимента для додецилсульфата это подтверждают. Как видно из рис. 1, при концентрации фонового электролита NaCl выше

0,6 моль/л коэффициенты активности аниона DS^- достигают значений выше 1. Интересно отметить, что именно при этой концентрации NaCl в мицеллярной среде, как следует из литературных данных, начинается перестройка сферических мицелл NaDS в цилиндрические [63].

Одна из проблем ионометрического анализа ПАВ связана с определением общей концентрации ПАВ. Для этого обычно не рекомендуют метод прямой ионометрии [64], поскольку в мицеллярной области отклик электрода соответствует концентрации лишь мономеров ПАВ. В то же время в домицеллярной области прямое определение общей концентрации ПАВ возможно. Следовательно, проблема сводится к тому, чтобы различать, является ли анализируемый раствор ПАВ мицеллярным или соответствует домицеллярной области концентраций. Обнаруженная нами особенность изменения коэффициентов активности DS^- позволяет различать мицеллярные и домицеллярные растворы додецилсульфата натрия средствами ионометрии [65]. Метод различения основан на том, что добавление NaCl в мицеллярный и истинный раствор NaDS вызывает изменения э.д.с., противоположные по знаку. При добавлении NaCl в истинный раствор NaDS активность аниона DS^- увеличивается за счет увеличения его коэффициента активности, следовательно, э.д.с. становится более отрицательной. Добавление NaCl в мицеллярный раствор сопровождается уменьшением ККМ и, следовательно, активности аниона DS^- , а значения э.д.с. при этом становятся более положительными [65].

При ионометрическом определении неорганических ионов в организованных растворах влияние ПАВ на ионную силу и соответствующее изменение коэффициента активности потенциалопределяющего иона можно устранить путем градуировки по растворам, содержащим те же количества ПАВ. Расчетный подход здесь не используется, поскольку вклад заряженных микроагрегатов ПАВ в ионную силу не удастся оценить однозначно [63, 66]. Существует мнение, что истинная ионная сила мицеллярных растворов, по крайней мере, NaDS, несколько ниже оценки, полученной без учета самоагрегации, когда ионное ПАВ формально рассматривается как сильный электролит [63]. Для градуировки Cu^{2+} - и Cd^{2+} -селективных электродов предложены металлобуферные системы в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия [67-68].

К особым помехам, свойственным ионометрии в организованных средах, относится влияние микроагрегатов на потенциал жидкостного соединения, аналогичное суспензионному эффекту и влиянию в растворах полиэлектролитов [69]. По мнению отдельных авторов, потенциал жид-

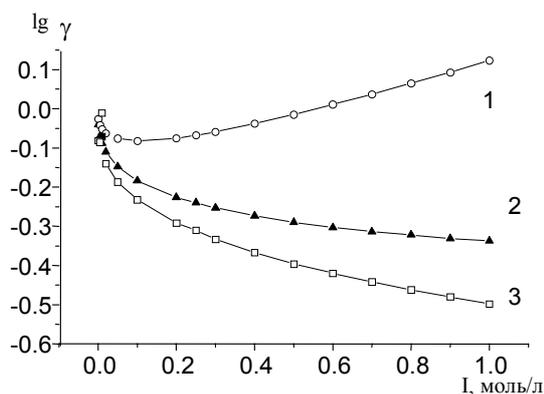
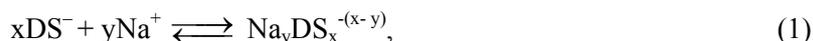


Рис. 1. Зависимость логарифмов коэффициентов активности анионов от ионной силы (NaCl): 1 – DS^- ; 2 – ClO_4^- ; 3 – BF_4^- .

костного соединения в организованных растворах ПАВ достигает высоких значений и нестабилен [70, с. 112-113], что препятствует прямому ионометрическому определению ПАВ. Для исследования потенциала жидкостного соединения в организованных растворах ПАВ мы использовали твердофазные мембранные электроды с откликом на неорганические катионы и анионы. Установлено, что в присутствии микроагрегатов ПАВ потенциал жидкостного соединения стабилен и незначительно, в пределах 3-4 мВ отличается от значений, возникающих в водных растворах [68, 71]. Поскольку потенциал жидкостного соединения не зависит от применяемого ИСЭ, можно утверждать, что влияние микроагрегатов на жидкостный потенциал не мешает и измерениям с ПАВ-селективными электродами.

Модель отклика ИСЭ на мономеры ПАВ и ионометрическое определение ККМ.

В свое время именно ионометрические исследования подтвердили, что мицеллообразование можно рассматривать как своеобразную химическую реакцию, например, для додецилсульфата натрия:



где символ $Na_yDS_x^{-(x-y)}$ обозначает ан, онную м, целлу пр, $x > y$, коэфф, ц, ент $x = N$ явяляф етсаяч, сломятрегц, , яотношен, еястех, ометр, чesk, хякохфф, ц, ентовях / уя яявяляетсяя степеньюязвязывчн, яяпрот, во, оновья

Совокупное применение ИСЭ с откликом на ионы ПАВ и на неорганические противоионы (галогенид-селективные электроды в растворах катионных ПАВ и стеклянные — в растворах анионных ПАВ) показало, что в мицеллярных растворах ПАВ активности иона-мономера и противоиона связаны соотношением, аналогичным выражению произведения растворимости малорастворимой соли [62, 72-73]. В случае додецилсульфата натрия логарифмическая форма соотношения имеет вид:

$$\lg a(DS^-) + \beta \lg a(Na^+) = \text{const}, \quad (2)$$

или в концентрационном выражении:

$$\lg [DS^-] + \beta \lg [Na^+] = \text{const}, \quad (3)$$

где $a(DS^-)$ и $a(Na^+)$ — активности, $[DS^-]$ и $[Na^+]$ — равновесные концентрации иона ПАВ и противоиона соответственно. Это дало основания применять к мицеллообразованию закон действующих масс (ЗДМ), рассматривая мицеллу ПАВ, несмотря на наличие заряда, как реагент с постоянной активностью, то есть своеобразную конденсированную фазу, получившую название псевдофазы [72, 74].

Концепция квазихимической реакции и ЗДМ позволили получить модель отклика ИСЭ на мономеры ПАВ [48], объясняющую особенности зависимостей э.д.с. от логарифма общей концентрации ПАВ, отмечавшиеся уже в первых работах — изменение наклона отдельных участков и наличие точек излома.

Градуировочная характеристика ИСЭ с откликом на ПАВ, например, на анион додецилсульфата, выражается уравнением:

$$E = E^\ominus - k \lg \gamma(DS^-) - k \lg [DS^-], \quad (4)$$

где $\gamma(DS^-)$ — коэффициент активности иона ПАВ, E^\ominus , k — градуировочные параметры. Поскольку равновесная концентрация мономера $[DS^-]$ в домицеллярных растворах совпадает с общей концентрацией ПАВ, то при $\lg \gamma(DS^-) \approx 0$ (разбавленные растворы) или при $\lg \gamma(DS^-) = \text{const}$ (в присутствии неорганических солей с постоянной концентрацией) уравнение (4) приобретает вид:

$$E = E^\ominus - k \lg c. \quad (5)$$

где c — общая концентрация ПАВ.

В мицеллярном растворе равновесная концентрация аниона ПАВ зависит от концентрации противоиона в соответствии с уравнением (3). Выражая $\lg [DS^-]$ через $\lg [Na^+]$, при том же условии о коэффициентах активности из уравнения (4) получаем:

$$E = E^\ominus - k \lg \text{const} + \beta k \lg [Na^+], \quad (6)$$

где

$$[Na^+] = cmc + (1 - \beta)(c - cmc) + c_s, \quad (7)$$

c_s — концентрация соли, содержащей противоион, cmc — критическая концентрация мицеллообразования. Тогда в мицеллярном растворе зависимость э.д.с. от общей концентрации ПАВ выражается уравнением:

$$E = E^{\ominus} - k \lg \gamma(DS^-) - k \lg \text{const} + \beta k \lg \{cmc + (1 - \beta)(c - cmc) + c_s\}. \quad (8)$$

Потенциометрическое определение ККМ основано на нахождении абсцисс точек излома или точек пересечения прямых I и II, описывающих линейные участки зависимостей э.д.с. от $\lg c(\text{ПАВ})$ (рис. 2) [62, 75-76].

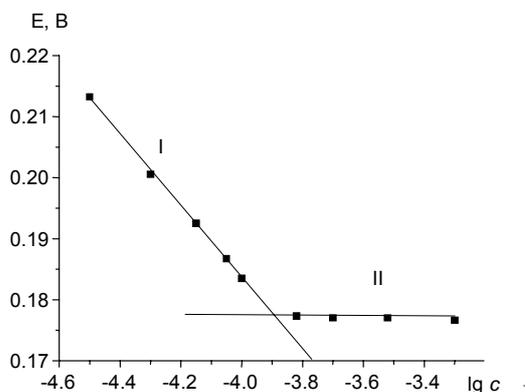


Рис. 2. Зависимость э.д.с., измеренной с додецилсульфат-селективным электродом, от логарифма общей концентрации NaDS в присутствии 1 моль/л NaCl

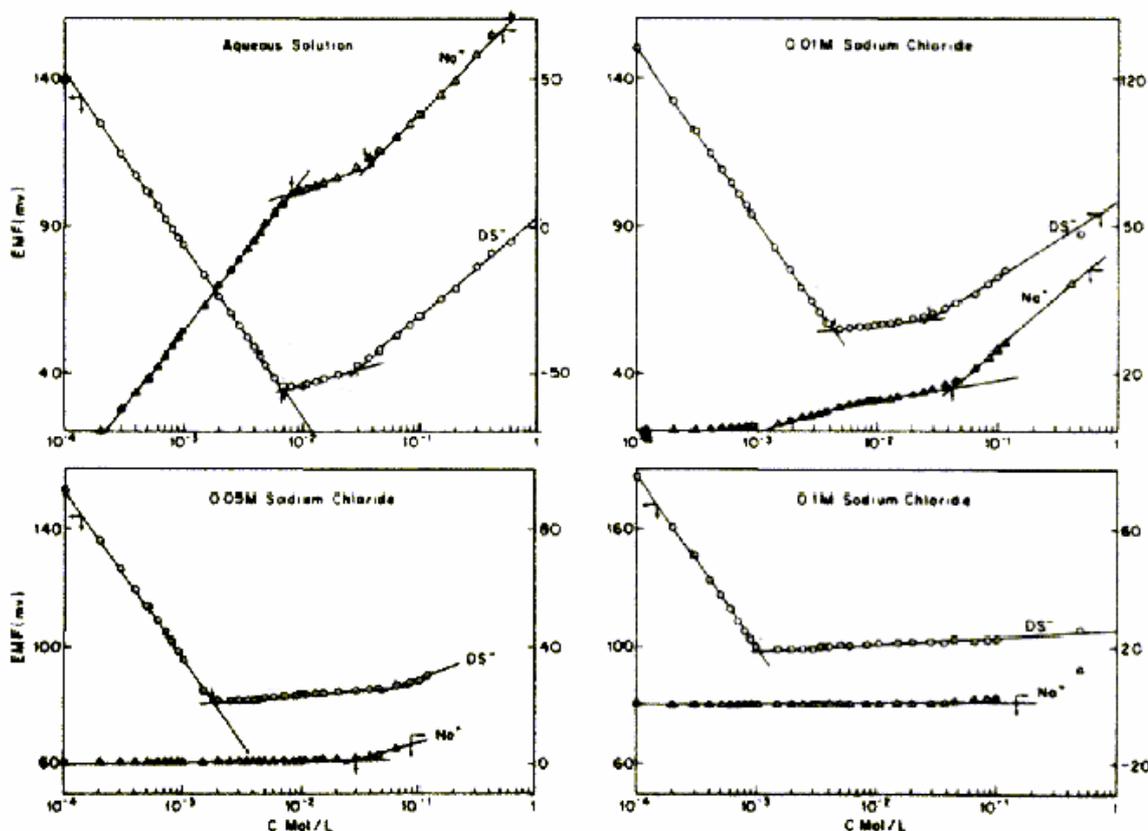


Рис. 3. Зависимости э.д.с., измеренной с додецилсульфат-селективным и Na- селективным электродами, от общей концентрации NaDS [75]

Точку, соответствующую началу мицеллообразования, идентифицировать несложно; сложности в трактовке результатов возникают, если точка излома не единственная. Если расширить

диапазон концентраций NaDS, на градуировочной зависимости додецилсульфат-селективного электрода обнаруживается две точки излома [75]: одна соответствует литературным данным о ККМ, а вторая возникает при более высоких концентрациях NaDS (рис. 3). В индивидуальных растворах NaDS второй излом наблюдался при концентрации 0,03 моль/л, сдвигался в сторону более высоких концентраций NaDS при добавлении NaCl и исчезал, когда растворы NaDS содержали 0,1 моль/л NaCl. Аналогичные изломы наблюдались на градуировочных зависимостях в растворах натриевых солей жирных кислот, алкилсульфонатов, алкилтриметиламмоний бромидов [75]. Наличие второго излома было объяснено реорганизацией мицелл и образованием новых агрегатов, которому соответствует ККМ₂. Перестройка мицеллярных агрегатов, по мнению авторов статьи [75], вызвана усилением электростатического отталкивания между мицеллами при увеличении концентрации ПАВ. Но в таком случае непонятно, почему вторая точка излома не наблюдается в растворах, содержащих 0,1 моль/л NaCl — ведь изменение формы мицелл NaDS может быть вызвано как увеличением концентрации ПАВ, так и добавками NaCl. К тому же экспериментально установлено, что перестройка мицелл практически не отражается на зависимостях, отображающих электростатические эффекты. Это видно из исследования солевых эффектов в мицеллярных растворах методом рK_a-проб [77] и результатов исследования зависимости lg смс NaDS от логарифма концентрации NaCl [44, 48]: она линейна вплоть до концентрации NaCl 1 моль/л, хотя известно, что в этом диапазоне концентрации соли происходит перестройка сферических мицелл NaDS в палочкообразные [63].

Модель электродного отклика на ионы ПАВ в мицеллярных растворах (уравнение (8)) позволяет выявить другую причину появления двух изломов на зависимости э.д.с. от логарифма общей концентрации ПАВ. Из уравнений (7) и (8) следует, что в мицеллярной области при увеличении концентрации NaDS наклон зависимости изменяется в соответствии с тем, как меняется соотношение между отдельными слагаемыми, составляющими равновесную концентрацию Na⁺. Рассмотрим случаи, когда в правой части уравнения (7) преобладает одно из слагаемых.

1) Если растворы ПАВ не содержат неорганической соли противоиона ($c_s = 0$), то вблизи ККМ можно считать, что $[Na^+] \approx смс$; $c - смс \approx 0$, тогда э.д.с. практически не зависит от lg c:

$$E \approx E^{\ominus} - k \lg \text{const} + \beta k \lg смс. \quad (9)$$

При концентрациях ПАВ, значительно выше ККМ, в правой части уравнения (7) $c \gg смс$ и $(1 - \beta)c \gg смс$. Тогда $[Na^+] = (1 - \beta)c$, и из уравнения (8) следует, что градуировочная зависимость начинает отвечать катионному отклику:

$$E = \text{const} + \beta k \lg c. \quad (10)$$

В общем случае ИСЭ, предназначенные для определения ионов ПАВ, в этой области концентраций ведут себя как электроды второго рода по отношению к противоионам, при этом угловой коэффициент принимает субнёрнстовские значения, поскольку $\beta < 1$.

2) В растворах ПАВ, содержащих неорганическую соль противоиона с постоянной концентрацией c_s , значительно превышающей ККМ, на градуировочной зависимости также может наблюдаться два участка с разным наклоном, соответствующих отклику на противоион. Если концентрация ПАВ много меньше c_s , на зависимости э.д.с. от lg c наблюдается участок с нулевым наклоном, как на рис.2:

$$E = E^{\ominus} - k \lg \text{const} + \beta k \lg c_s. \quad (11)$$

Если концентрация ПАВ достигает значения c_s и превышает его, э.д.с. возрастает:

$$E = E^{\ominus} - k \lg \text{const} + \beta k \lg \{(1 - \beta)c + c_s\}. \quad (12)$$

Из уравнений (5) и (9-12) следует, что при наличии единственного процесса мицеллообразования на зависимости э.д.с. от логарифма общей концентрации ПАВ могут наблюдаться две точки излома. В растворах, содержащих только ПАВ, первый излом соответствует точке пересечения прямых (5) и (9), второй — прямых (9) и (10). В присутствии неорганической соли, содержащей противоионы, первая точка излома соответствует переходу от зависимости (5) к зависимости (11), вторая — переходу от (11) к (12). Таким образом, вторая точка излома связана с проявлением вторичной электродной функции по отношению к противоионам. При введении в растворы ПАВ постоянных добавок неорганической соли противоиона излом должен сдвигаться в сторону более высоких концентраций ПАВ, что и наблюдалось в эксперименте [75].

В растворах NaDS, содержащих до 1 моль/л NaCl, мицеллообразование описывается единственным уравнением: несмотря на изменение формы мицелл, значения β и константа ЗДМ реакции (1) существенно не меняются [44]. В присутствии веществ-модификаторов, способных внедряться в мицеллы ПАВ, состав мицелл зависит от соотношения ПАВ:модификатор. Тогда при постоянной концентрации модификатора разным концентрациям ПАВ могут соответствовать разные уравнения мицеллообразования, и на зависимостях э.д.с. от логарифма общей концентрации ПАВ следует ожидать появления дополнительных точек излома. Примерами таких модификаторов являются среднецепочечные алифатические спирты, внедряющиеся в мицеллы NaDS. В растворах с постоянным содержанием 1-пентанола на градуировочной зависимости DS^- -селективного электрода обнаруживается три точки излома (рис. 4); они наблюдаются и на зависимостях, полученных с Na^+ -селективным электродом в этих растворах. Аналогично выглядят зависимости э.д.с. от логарифма общей концентрации NaDS, полученные в присутствии 1-бутанола. Задача дальнейших исследований состоит в пополнении модели электродного отклика в организованных растворах ПАВ представлениями о влиянии модификатора на количественные характеристики мицеллообразования. Это позволит решить, какие точки излома можно связывать со структурными изменениями мицелл под влиянием модификатора.

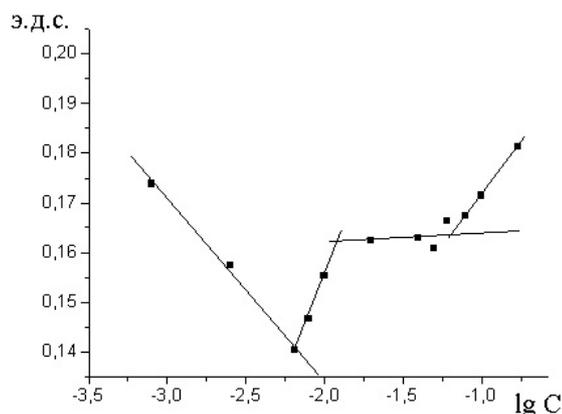


Рис. 4. Зависимость э.д.с., измеренной с додецилсульфат-селективным электродом, от логарифма общей концентрации NaDS в присутствии 1-пентанола с объемной долей 1%

Можно ли использовать ИСЭ для исследования предмицеллярной агрегации?

Предмицеллярная агрегация представляет собой образование простейших по сравнению с мицеллами агрегатов ПАВ, таких как димеры, тримеры, ассоциаты. Как показано выше, общий вид экспериментальной зависимости э.д.с. от $\lg c(\text{ПАВ})$ удовлетворительно описывает модель, не включающая предмицеллярной агрегации. В связи с этим появилось утверждение, что измерения с ИСЭ являются единственным методом исследования мицеллообразования, нечувствительным к предмицеллярной агрегации [78]. Сформулированная Щипуновым и Шумилиной [78] концепция нечувствительности ИСЭ к ассоциации ПАВ базируется на том, что определяющим фактором электродного отклика является адсорбция ПАВ на поверхности мембраны. На мембране образуются упорядоченные поверхностные ансамбли слоистого строения — гемимицеллы и адмицеллы, и частицы адсорбционного слоя находятся в равновесии с мономерами и ассоциатами в объеме раствора. По мнению авторов, количество анионов ПАВ на поверхности мембраны пропорционально общей концентрации анионов в объемной фазе, независимо от их химической формы, отсюда ассоциация анионов в объемной фазе не отражается на градуировочной зависимости ИСЭ. Формирование бимолекулярного слоя ионов ПАВ на поверхности мембраны завершается вблизи ККМ, и точка излома на градуировочной зависимости додецилсульфат-селективных электродов соответствует максимальному заполнению поверхности. Дальнейший рост э.д.с. связан с коадсорбцией противоионов, которые могут входить в поверхностные агрегаты, снижая их заряд [78].

С предлагаемой концепцией нельзя согласиться по следующим причинам.

1) Нельзя считать, что противоионы начинают связываться поверхностными агрегатами только после завершения формирования бимолекулярного слоя. В образовании гемимицелл и адмицелл ПАВ противоионы играют ту же роль, что и в образовании мицелл, а именно, компенсируют взаимотталкивание ионных головок ПАВ. Если учесть ориентацию дифильных ионов ПАВ при адсорбции на липофильной мембране, становится понятным, что формирование адсорбционного бислоя возможно только с участием противоионов.

2) Наличие линейной зависимости э.д.с. от $\lg c(\text{ПАВ})$ в домицеллярной области концентраций ПАВ не может быть доказательством непригодности ионометрии для исследования предмицеллярных агрегатов. Если димеры или ассоциаты ПАВ образуются в узком диапазоне концентраций, не имея области преобладания, это мало влияет на вид графика. При исследовании растворов гексадецилпиридиний бромидом с электродами, селективными к катионам гексадецилпиридиния, обнаружено, что образование димеров и даже тетрамеров ПАВ не нарушает линейности графика ниже ККМ [73]. Однако значения углового коэффициента отклоняются от Нернстовского, особенно в присутствии соли NaBr , которая усиливает тенденцию к ассоциации данного катионного ПАВ [73].

Предмицеллярная агрегация, как и мицеллообразование, проявляется в уменьшении концентрации потенциалоопределяющего мономера по сравнению с общей концентрацией ПАВ, относительно которой исследуют отклик ИСЭ. Расчеты равновесного состава домицеллярных растворов NaDS показывают, что на линейном участке зависимости потенциалоопределяющий анион-мономер остается преобладающей формой ПАВ, лишь частично превращаясь в димер. Как следует из расчетов, значения логарифма концентрации аниона-мономера линейно зависят от логарифма общей концентрации ПАВ (рис. 5). Благодаря этому димеризация выражается в некотором уменьшении углового коэффициента зависимости э.д.с. от $\lg c$, не нарушая линейности графика в домицеллярной области. Так, например, в растворе $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л NaDS в димеры связано около 20% всего ПАВ, в растворе $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л NaDS — около 27%, что соответствует уменьшению углового коэффициента на 2,4 мВ.

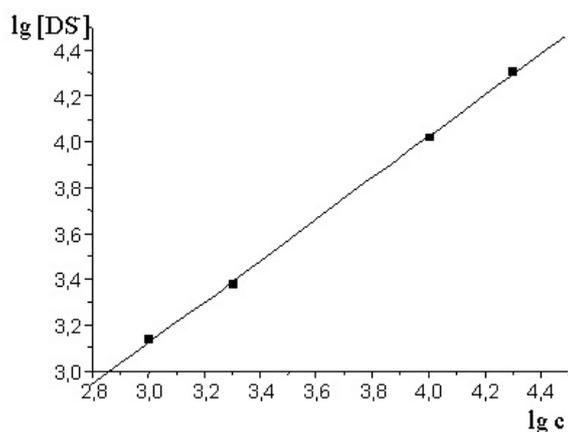


Рис. 5. Зависимость логарифма равновесной концентрации мономерного аниона DS^- от логарифма общей концентрации NaDS с учетом димеризации (значение константы димеризации $K = 250$ [601])

Предмицеллярная агрегация усиливается вблизи ККМ, где зависимость э.д.с. от $\lg c$ и так нелинейна. В то же время в этой области отличия равновесной концентрации мономерного аниона DS^- от общей концентрации ПАВ достаточны, чтобы использовать результаты потенциометрии для нахождения состава агрегатов и констант их образования методами, обычно применяемыми при исследовании равновесий в растворах. С использованием программы CLINP [79], установлено, что основным продуктом предмицеллярной агрегации додецилсульфата являются димеры $(\text{DS}^-)_2$. Найденное значение логарифма константы димеризации 2.18 ± 0.05 удовлетворительно согласуется со значением 2.50, определенным по методу электропроводности [80]. Проверены и не подтвердились гипотезы об образовании тримеров $(\text{DS}^-)_3$ и ассоциатов с противоионами состава NaDS , NaDS_2^- , Na_2DS_2 , Na_2DS^+ (данные предоставлены Е.А.Решетняк).

Поскольку на основе коммерческих ИСЭ легко получить электроды с откликом на другие анионные и на катионные ПАВ, в задачи дальнейших исследований входит изучение предмицеллярной агрегации в зависимости от строения ПАВ.

Определение K_b из потенциометрических измерений.

Константа связывания K_b вещества мицеллярной псевдофазой используется как оценка гидрофобности вещества, более адекватно характеризующая поведение вещества в биологических системах, чем константа распределения в системе вода-октанол [81]. Для ряда ионов значения K_b могут быть найдены наиболее непосредственным методом — из измерений э.д.с. с соответствующим ИСЭ.

Твердомембранные ИСЭ для определения катионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} в растворах ПАВ сохраняют линейный отклик практически в том же диапазоне концентраций, что и водных растворах [71]. В домицеллярных растворах ПАВ время отклика несколько увеличивается, в мицеллярных — несколько уменьшается по сравнению с водными растворами. Смещение градуировочных графиков наблюдается в случае, когда знак заряда иона ПАВ противоположен знаку заряда потенциалоопределяющих ионов. Так, графики Cu^{2+} -селективного электрода в мицеллярных растворах анионного ПАВ (с) смещены в сторону уменьшения концентрации катионов Cu^{2+} , что соответствует связыванию последних мицеллярной псевдофазой. Заметное связывание катионов мономерами ПАВ исключено, поскольку в домицеллярных растворах смещения градуировочных графиков не наблюдалось [71].

При постоянной ионной силе отклик M^{2+} -селективного электрода определяется равновесной концентрацией несвязанных катионов M^{2+} в объеме раствора:

$$E = E^\ominus + k \lg [\text{M}^{2+}]. \quad (13)$$

В водных растворах при $[\text{M}^{2+}] = c(\text{M}^{2+})$ уравнение (13) приобретает вид:

$$E_w = E^\ominus + k \lg c(\text{M}^{2+}). \quad (14)$$

Если потенциалоопределяющие ионы связываются мицеллярной псевдофазой, их равновесная концентрация в объеме раствора уменьшается и зависит от концентрации ПАВ в соответствии с уравнением:

$$[\text{M}^{2+}] = \frac{c(\text{M}^{2+})}{K_b(c - cmc) + 1}. \quad (15)$$

Тогда градуировочная характеристика ИСЭ в организованном растворе описывается уравнением:

$$E_m = E^\ominus + k \lg c(\text{M}^{2+}) - k \lg (K_b(c - cmc) + 1). \quad (16)$$

Отсюда следует, что константу связывания иона мицеллярной псевдофазой можно определить по величине ΔE смещения градуировочной зависимости соответствующего ИСЭ при переходе от водного к организованному раствору:

$$\Delta E = E_w - E_m = k \lg (K_b(c - cmc) + 1). \quad (17)$$

Несмотря на очевидность такого подхода, до сих пор он был применен, пожалуй, лишь для определения констант связывания катионов Cu^{2+} и Cd^{2+} мицеллярной псевдофазой додецилсульфата натрия [68, 71].

Аналогичный подход использован для описания редокс-потенциала заряженных редокс-пар $\text{M}^{n+1}/\text{M}^{n+}$ в мицеллярном растворе ПАВ [82]. Эффект мицеллярной среды выражается уравнением:

$$\Delta E = E_m - E_w = \frac{RT}{F} \ln \frac{1 + \alpha [\text{micelle}]}{1 + \beta [\text{micelle}]} \quad (18)$$

где $\alpha[\text{micelle}] = \frac{[\text{M}^{n+1}]_m}{[\text{M}^{n+1}]}$, $\beta[\text{micelle}] = \frac{[\text{M}^{n+}]_m}{[\text{M}^{n+}]}$; т.е. здесь с точностью до обозначений α и β —

константы связывания окисленной и восстановленной форм соответственно.

На этой основе определены константы связывания комплексов $\text{Os}(\text{Dip})_3^{3+}$ - $\text{Os}(\text{Dip})_3^{2+}$ и $\text{Os}(\text{Phen})_3^{3+}$ - $\text{Os}(\text{Phen})_3^{2+}$ мицеллярной псевдофазой NaDS [82].

Возможности метода ограничены ассортиментом ИСЭ с твердофазными мембранами: к ним, кроме уже упомянутых, относятся ИСЭ для определения катионов Ag^+ и Pb^{2+} , анионов F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} .

Выводы

Мешающие влияния при измерениях с ИСЭ в растворах ПАВ, не сопровождающиеся потерей основной электродной функции, устраняются расчетными методами или специальными средствами градуировки. Уравнение электродного отклика на мономеры ПАВ, полученное при описании мицеллообразования моделью квазихимической реакции, позволяет прогнозировать вид концентрационной зависимости э.д.с. и влияние на нее неорганических солей противоиона: появление участков с нулевым наклоном или изменение знака углового коэффициента на противоположный, соответствующий отклику на противоионы. Вторая точка излома на зависимости э.д.с. от $\lg c(\text{ПАВ})$ объясняется изменением соотношения между слагаемыми, составляющими равновесную концентрацию противоионов, с ростом концентрации ПАВ. Актуальная задача дальнейших исследований состоит в разработке модели, описывающей электродный отклик на мономеры ПАВ в условиях образования смешанных мицелл.

Количественные характеристики предмицеллярной агрегации ПАВ, в отличие от мицеллообразования, могут быть определены не по особым точкам градуировочных зависимостей ИСЭ, а путем измерения равновесной концентрации мономера ПАВ в узком диапазоне концентраций ПАВ перед ККМ, с применением обычных методик исследования ионных равновесий в растворах.

Ионометрия является методом непосредственного определения констант связывания ионов биомиметиком — мицеллярной псевдофазой. Метод основан на измерении сдвига градуировочного графика соответствующего ИСЭ в организованном растворе ПАВ по сравнению с водой; метод применен для определения K_b ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} мицеллами NaDS и может быть распространен на катионы Ag^+ и Pb^{2+} , анионы F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} .

Литература

1. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды: Пер. с чешск. – М.: Мир, 1989. – 272 с.
2. Maas A.H.J., Covington A.K., Kelly P.M. Status of the reference method for the determination of ionized calcium in serum, plasma and whole blood // Proc. 5th Symp. "Ion-Select. Electrode.", Mátrafüred. – Oxford, New York, Budapest. – 1989. – P. 481-489.
3. Khalil S.A.H., Moody G.J., Thomas J.D.R. Ion-selective electrode determination of sodium and potassium in blood and urine // Anal. Lett. – 1986. – V. 19, № 17-18. – P. 1809-1830.
4. Serum ionized calcium: evaluation of the Analyte-2 calcium analyser in a clinical chemistry laboratory / Freaney R., Casey O.M., Quinn T., Muldowney F.P. // J. Autom. Chem. – 1986. – V. 8, № 4. – P. 197-201.
5. Advances in clinical chemistry over the past 25 years / Savory J., Berthold R.L., Boyd J.C. et al. // Anal. Chim. Acta. – 1986. – V. 180. – P. 99-135.
6. Salicylate-selective electrode based on biomimetic guanidinium ionophore / Hutchins R.S., Bansal P., Molina P., Alajani M., Vidal A., Bachas L.G. // Anal. Chem. – 1997. – V. 69, № 7. – P. 1273-1278.
7. Ion sensors: current limits and new trends / Bakker E., Diamond D., Lewenstam A., Pretsch E. // Anal. Chim. Acta. – 1999. – V. 393, № 1-3. – P. 11-18.
8. Katsu T., Mori Y. Ion-selective electrode for salicylate assay in blood serum // Talanta. – 1996. – V. 43, № 5. – P. 755-759.
9. Jun-Zhong L., Xin-Yu P., De G., Ru-Qin Y. Salicylate-selective electrode based on lipophilic tin(IV)phthalocyanine // Talanta. – 1995. – V. 42, № 11. – P. 1775-1781.
10. Enhanced serum carbon dioxide measurements with a silicone rubber-based carbonate ion-selective electrode and a high-pH dilution buffer / Shin J.H., Sakong D.S., Nam H., Cha G.S. // Anal. Chem. – 1996. – V. 68, № 1. – P. 221-225.
11. Ion-selective electrode for procainamide determination in blood serum / Katsu T., Furuno K., Yamashita S., Gomita Y. // Anal. Chim. Acta. – 1995. – V. 312, № 1. – P. 35-38.
12. Katsu T., Hanada N. Determination of cholinesterase in blood serum using a benzoate-selective membrane electrode made with heptyl-4-trifluoroacetylbenzoate neutral carrier // Anal. Chim. Acta. – 1996. – V. 321, № 1. – P. 21-25.

13. Katsu T., Mori Y. Determination of free disopyramide in blood serum in situ using a disopyramide-sensitive membrane electrode // *Anal. Chim. Acta.* – 1997. – V. 343, № 1-2. – P. 79-83.
14. Amemiya S., Buhlmann P., Tohda K., Umezawa Y. Hydrogen bond based recognition of nucleotides by neutral-carrier ion-selective electrodes // *Anal. Chim. Acta.* – 1997. – V. 341, № 2-3. – P. 129-139.
15. Carbonate ion selective electrodes with trifluoroacetophenone derivatives in potentiometric clinical analyser / Maj-Zurawska M., Sokalski T., Ostaszewska J., Paradowski D., Mieczkowski J., Czarnocki Z., Lewenstam A., Hulanicki A. // *Talanta.* – 1997. – V. 44, № 9. – P. 1641-1647.
16. *Medical and Biological Applications of Electrochemical Devices* / Ed. J. Koryta. – Chichester–New York: Wiley, 1980.
17. Martin M.J., Rolfe P. Automated analysis of ions in solution. Potentiometric methods of in vivo analysis // *Anal. Proc.* – 1986. – V. 23, № 8. – P. 303-309.
18. Maas A.H.J., Boink A.B.T.J., Sprokholt R. Problems in the use of ion selective electrodes in clinical chemistry // *Proc. 1st Symp. "Bioelectroanal.-1", Mátrafüred.* – Budapest. – 1987. – P. 295-307.
19. Shibasaki Y., Oka S. Электроды для медицинских целей // *Денки кагаку оёду корё буццри кагаку, Inform. Mater. Energy Theory Life.* – 1985. – V. 53, № 9. – P. 668-671.
20. Menon K.S., Sathyapalan A., Agrawal Y.K. Ion selective electrodes in pharmaceutical analysis // *Reviews in Analytical Chemistry.* – 1997. – V. 16, № 4. – P. 333-353.
21. Vitamin B1 ion-selective microelectrode based on a liquid-liquid interface at the tip of a micropipette / Bo H., Bazhang Y., Peibiao L., Mian J., Yongsheng B., Shufang W. // *Anal. Chim. Acta.* – 1995. – V. 312, № 3. – P. 329-335.
22. Electrochemical response of a polypyrrole-dodecylsulphate electrode with multicharged cations and vitamins B1 and B6. Application as a microsensor in flow-injection analysis / Martinez R.C., Dominguez F.B., Garcia I.M.S., Mendez J.H., Orellana R.C., Guzman R.S. // *Anal. Chim. Acta.* – 1996. – V. 336, № 1-3. – P. 47-56.
23. Stefan R., Baiulescu G., Aboul-Enein H.Y. Moclobemide-selective membrane electrode and its pharmaceutical applications // *Talanta.* – 1996. – V. 43, № 7. – P. 1171-1175.
24. Hassan S.S.M., Abdel-Aziz R.M., Abbas A.B. Potentiometric membrane sensors for the selective determination of cinnarizine in pharmaceutical preparations // *Anal. Chim. Acta.* – 1996. – V. 321, № 1. – P. 47-52.
25. Hassan S.S.M., El-Naby E.H., Elnemma M. Solid-state planar microsensors for selective potentiometric determination of ethylmorphine // *Anal. Lett.* – 1999. – V. 32, № 2. – P. 271-285.
26. Харитонов С.В., Горелов И.П. О пределах обнаружения папаверин-селективных электродов // *Тез. докл. 5-ой Всерос. конф. с участием стран СНГ «Электрохим. методы анал.».* – М. – 1999. – С. 225-226.
27. Potentiometric analysis of ionic surfactants by a new type of ion-selective electrode / Gerlache M., Senturk Z., Vire J.C., Kauffmann J.M. // *Anal. Chim. Acta.* – 1997. – V. 349, № 1-3. – P. 59-65.
28. Пат. 2141110 Россия, МПК6 G 01 N 27/42. Способ раздельного определения анионных, катионных и неионогенных поверхностно-активных веществ: Пат. 2141110 Россия, МПК6 G 01 N 27/42/ А.И.Кулапин, Т.В.Аринушкина (Россия). – № 98105562/28; Заявл. 31.3.98; Оpubл. 10.11.99; Бюл. № 31.
29. Cetyltrimethylammonium-selective PVC electrode based on its trinitrobenzene sulfonate ion-pair / Issa Y.M., Badawy S.S., El-Hawary W.F., Ashour M.S. // *Electroanalysis.* – 1999. – V. 11, № 14. – P. 1063-1067.
30. Development of a new ion-selective field-effect transistor sensor for anionic surfactants: Application to potentiometric titrations / Sanchez J., Beltratan A., Alonso J., Jimnez C., del Valle M. // *Anal. Chim. Acta.* – 1999. – V. 382, № 1-2. – P. 157-164.
31. *Organized Solutions. Surfactants in Science and Technology* / Ed. Friberg S.E., Lindman B. – New York-Basel: Marcel Dekker Ink., 1992. – 410 p.
32. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. – М.: Наука, 1991. – 251 с.

33. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
34. Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, вып.7. – С. 679-686.
35. Pelizzetti E., Pramauro E. Analytical applications of organized molecular assemblies // Anal. Chim. Acta. – 1985. – V. 169, № 13. – P. 1-29.
36. Пелицетти Э., Прамауро Э., Минеро К. Упорядоченные ансамбли в химическом разделении и анализе // Журн. русс. хим. об-ва. – 1995. – Т. 39, № 1. – С. 129-137.
37. Куліченко С.А. Використання неіонних ПАВ у фотометричному та титриметричному аналізі. Практика, досягнення та перспективи // Тези доп. Всеукр. конф. з анал. хімії, присв. 100-річчю М.П.Комаря. – Харків. – 2000. – С. 201.
38. Потенциометрическое титрование хлорид- и фторид-ионов в водных ядрах обратных мицелл, образованных оксиэтилированным ПАВ неол АФ9-4 в н-декане / Булавченко А.И., Батищева Е.К., Подлипская Т.Ю., Торгов В.Г. // Тезисы докл. 7 Всерос. конф. «Орган. реагенты в анал. химии». – Саратов. – 1999. – С. 44.
39. Wang C., Tam K.C., Tan C.B. Binding of dodecyltrimethylammonium bromide to pH-responsive nanocolloids containing cross-linked methacrylic acid-ethyl acrylate copolymers // Langmuir. – 2004. – V. 20. – P. 7933-7939.
40. Shedlovsky L., Jakob C.W., Epstein M.B. Study of pNa of aqueous solutions of sodium decyl, dodecyl, and tetradecyl sulfates by e.m.f. measurements // J. Phys. Chem. – 1963. – V.67. – P.2075-2079.
41. Satake I., Tahara T., Matura R. The pNa study of sodium alkyl sulfates in aqueous solutions // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1969. – V.42, № 2. – P.319-322.
42. Хмельницкая Е.Ю. Стандартный калиевый ионселективный электрод — универсальный электрод для титриметрических определений поверхностно-активных веществ // Журн. аналит. химии. – 1995. – Т. 50, № 1. – С. 1-10.
43. Хмельницкая Е.Ю., Горбунова И.В., Колоколов Б.Н. Ион-селективные электроды для определения ионогенных и неионогенных поверхностно-активных веществ // Завод. лаб. – 1995. – Т. 61, № 6. – С. 4-7.
44. Потенциометрическое и спектрофотометрическое исследование связывания противоионов мицеллами додецилсульфата натрия и меди / Логинова Л.П., Маслий О.Г., Решетняк Е.А., Евсюкова Л.В., Коцюр И.Н., Деметьева Т.А., Шумахер А.С., Мчедлов-Петросян Н.О. // Вестник ХГУ. Химия, № 2. – 1998. – С. 223–229.
45. Takashi Masadome, Ji-guang Yang, Toshihiko Imato. Effect of plasticizer on the performance of the surfactant-selective electrode based on a poly(vinyl chloride) membrane with no added ion-exchanger // Microchim. Acta. – 2004. V. 144, N. 4. – P. 217-220.
46. Кулапин А.И., Овчинский В.А. Повышение селективности твердоконтактных ПАВ-сенсоров // Тез. докл. 5-ой Всерос. конф. с участием стран СНГ «Электрохим. методы анал.». – М. – 1999. – С.130.
47. Кулапина Е.Г., Овчинский Е.А. Новые модифицированные электроды для отдельного определения АПАВ // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, № 2. – С. 189-194.
48. Логінова Л.П. Іонометрія у багатокомпонентних і організованих розчинах: параметри електродного відгуку, особливості градування і іонобуферні системи. – Автореф. дис. на здоб. наук. ступ. д.х.н. // Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Харків, 2001. 35 с.
49. Thomas J.D.R. Sample constituent effects on ion-selective electrode behaviour // Anal. Proc. – 1986. – V. 23, № 6. – P. 198.
50. Van der Linden W.E. Definition and classification of interferences in analytical procedures // Pure and Appl. Chem. – 1989. – V. 61, № 1. – P. 91-95.
51. Лакшминараянайах Н. Мембранные электроды: Пер. с англ. – Л.: Химия, 1979. – 360 с.
52. Байулеску Г., Кошофрець В. Применение ион-селективных мембранных электродов в органическом анализе: Пер. с англ. – М.: Мир, 1980. – 232 с.
53. Kobazashi T., Kataoka M., Kambara T. Liquid-membrane dodecylbenzenesulphonate ion-selective electrode employing victoria blue as the counter-ion // Talanta. – 1980. – V.27, № 3. – P.253-256.

54. Llenado R.A. Potentiometric response of the calcium selective membrane electrode in the presence of surfactants // *Anal. Chem.* – 1975. – V. 47, № 13. – P. 2243-2249.
55. Hulanicki A. Selectivity problems of ionselective electrodes //3-rd Symp. Matrafüred, 1980. – Budapest, 1981. – P. 103-122.
56. Pungor E., Toth K., Hrabeczy-Pall A. Selectivity coefficients of ion-selective electrodes // *Pure and Appl. Chem.* – 1979. – V. 51, № 9. – P. 1913-1980.
57. Espadas-Torre C., Bakker E., Barker S., Meyerhoff M.E. Influence of nonionic surfactants on the potentiometric response of hydrogen ion-selective polymeric membrane electrodes // *Anal. Chem.* – 1996. – V. 68. – P. 1623-1631.
58. Malinowska E., Meyerhoff M.E. Influence of nonionic surfactants on the potentiometric response of ion-selective polymeric membrane electrodes designed for blood electrolyte measurements // *Anal. Chem.* – 1998. – V. 70, № 8. – P. 1477-1488.
59. Аналитические возможности ионометрии для суммарного и раздельного определения НП АВ и полиэтиленгликолей в многокомпонентных смесях / Чернова Р.К., Сумина Е.Г., Кулапина Е.Г., Матерова Е.А., Черемисина Н.Б. // *Ионный обмен и ионометрия.* – 1990. – № 7. – С. 132-142.
60. Кислотно-основные и комплексообразующие свойства *гем*-дифосфоновых и *гем*-дифосфиновых кислот в водных растворах и мицеллярных средах поверхностно-активных веществ / Логинова Л.П., Левин И.В., Матвеева А.Г., Писарева С.А., Нифантьев Э.А. // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 2004. – № 9. – С. 1919-1925.
61. Логинова Л.П., Маслий О.Г. Модели электродного отклика мембранных электродов по отношению к ионам нитрата и додецилсульфата // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 1999. – № 1. – С. 216 – 218.
62. Sasaki T., Hattori M., Sasaki J., Nukina K. Studies of aqueous sodium dodecyl sulfate solutions by activity measurements // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1975. – V. 48, № 5. – P. 1397-1403.
63. А.И.Русанов, Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. Л.: Химия, 1992. – с.68.
64. Grantham C. Direct ion measurement with ion-specific electrodes // *International laboratory.* – 1999. – V. 29, Iss. 3A. – P. 6-7.
65. Логинова Л.П., Решетняк Е.А., Маслий О.Г. Потенциометрический метод распознавания мицеллярных и домицеллярных растворов алкилсульфатов натрия // *Вісник Харк. нац. ун-ту.* № 573, Серія Хімія. – 2002.– Вип. 9 (32). – С. 88-91.
66. T.Gilanyi, *J. Colloid. Inter. Sci.*, 1988, 125, 641.
67. Логинова Л.П., Чернышева О.С. Кадмий–буферные растворы для ионометрии в мицеллярных средах // *Вестник ХГУ. Химия*, №2. – 1998. – С. 258–260.
68. Loginova L.P., Chernysheva O.S. The effect of surfactant micelle media on the copper(II) and cadmium(II) complex formation with some ligands// *J. Mol. Liquids.* – 2000. – V. 85. – P. 351–359.
69. Jenny H., Nielsen T.R., Coleman N.T., Williams D.E. Concerning the measurement of pH, ion activities and membrane potentials in colloidal systems // *Science.* – 1950. – V. 112. – P. 164-167.
70. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды / Кальвода Р., Зыка Я., Штулик К. и др. / Под ред. Неймана Е.Я.: Пер. с англ. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
71. Логінова Л.П. Моделі взаємодії катіонів міді(II) та кадмію(II) з додецилсульфатом натрію (обобщающая статья) // *Вісн. Харк. ун-ту.* – № 437. Хімія. Вип.3(26). – 1999. – С. 36–40.
72. Study of aqueous tetradecyltrimethylammonium bromide-Brij 35 solutions by ion activity measurements / Abuin E.B., Lissi E.A., Núñez R., Olea A. // *Langmuir.* – 1989. – V. 5. – P. 753-757.
73. Shamsipur M., Alizadeh N., Gharibi H. Physicochemical studies of the hexadecylpyridinium bromide micellar system in the presence of various concentrations of sodium bromide using a surfactant-selective electrode // *Indian J. Chem. A.* – 1997. – V. 36, № 12. – P. 1031-1036.
74. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. Миттела К. Москва: Мир. 1980. - 597 с.

75. Kale K.M., Cussler E.L., Evans D.F. Characterization of micellar solutions using surfactant ion electrodes // *J. Phys. Chem.* – 1980. – V. 84. – P. 593-598.
76. Birch B.J., Clarke D.E. An electrode selective to the dodecyl sulphate anion. Comments on the application of direct potentiometry to c.m.c. measurements // *Anal. Chim. Acta.* – 1972. – V. 61, № 1. – P.159-162.
77. Healy T.W., Lovelock B., Grieser F. Application of spectroscopic pKa probes for the determination of interfacial electrostatic potentials // *In Solid/liquid dispersions.* – London: Academic Press Inc. – 1987. – P. 275-292.
78. Shchipunov Y.A., Shumilina E.V. Associates, hemimicelles and the response of surfactant electrodes // *J. Colloid Interf. Sci.* – 1995. – V. 173. – P. 192-201.
79. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков: Фолио, 2000. – 286 с.
80. Маркина З.М., Паничева Л.П., Задымова Н.М. Предмицеллярная ассоциация в водных растворах ионогенных и неионогенных ПАВ // *Журн. Всесоюзн. хим. общ. им. Д.И. Менделеева.* – 1989. – Т. 34, № 2. – С. 101-108.
81. Valsaraj K.T., Thibodeaux L.J. On the estimations of micelle – water partition constants, normal boiling points, aqueous solubilities and group and bond contribution schemes // *Separ. Sci. and Techn.* – 1990. – V. 25, № 4. – P. 369-395.
82. Ohsawa Y., Aoyagui S. A potentiometric method for studying the micelle solubilization equilibrium // *Rev. Polarograf.* – 1980. – V. 26, № 2-6. – P. 23.

Поступила в редакцию 20 октября 2004 г.

Kharkov University Bulletin. 2004. №626. Chemical Series. Issue 11(34). L.P.Loginova. Ionometry in organized surfactant solutions.

The influence of ideas and issues of biology and biochemistry on the evolution of the ionometry, potentiometry with membrane electrodes, have been followed. The concept of liquid membranes proved to be the most efficient in elaborating electrodes for determining various lipophilic organic ions, such as monomers of surfactants. On the other hand, membrane electrodes provide the direct information about the processes in organized surfactant solutions, biomimetic systems. Interferences accompanied the measurements with the use of membrane electrodes are reviewed, including peculiarities in organized media. Our experience in examining the interferences is generalized and applied to eliminating a number of interferences in quantitative determination of surfactants as well as in potentiometric study of self-aggregation. The use of the ionometry for studying the pre-micellar aggregation and for determining the binding constant of inorganic ions by a biomimetic (micellar pseudophase) has been substantiated.