

политолуидина. Для изменения степени окисленности политолуидина мы использовали потенциостатический метод. При этом электрод выдерживали при заданном потенциале в среде 0,1 НСІ десятки секунд. Увеличение степени окисленности способствует перемещению кривой в область более высоких потенциалов без изменения крутизны электродной функции. Этот эффект можно использовать для предварительного кондиционирования.

Важной особенностью изготовленного сенсора является низкое внутреннее сопротивление, что положительно сказывается на стабильности отклика. Изготовленный рН-сенсор оказался нечувствительным к содержанию таких катионов как  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ . Конструкция сенсора позволяет изготовить его в миниатюрном варианте.

Для подтверждения возможности практического использования мы применили его в качестве сенсора при рН- потенциометрическом титровании модельной смеси, содержащей карбонат ионы. При этом была получена кривая титрования правильной формы. По скачкам титрования было рассчитано содержание карбоната в модельной смеси, которое соответствовало исходному значению.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМЕРНЫХ АРИЛ- И ДИАДАМАНТАНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖИ**

*Горбунов Н.А., Яшкин С.Н.*

Самарский государственный технический университет  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Неослабевающий интерес к химии каркасных углеводородов обусловлен огромным разнообразием структур этих соединений, их необычными физико-химическими свойствами, высокой биологической активностью, а также важной ролью в решении различных задач теоретической химии. Адамантан является простейшим представителем большого класса полимантановых структур. Однако, несмотря на очевидный практический интерес к этим соединениям, их физико-химические свойства остаются практически не изученными.

Цель данной работы - экспериментальное определение термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) изомерных молекул 1,1'- (1), 1,2'- (2) и 2,2'-диадамтанов (3), 1- (4) и 2- (5) фениладамантанов, 1-циклогексиладаммантана (6) на поверхности графитированной термической сажи (ГТС), а также изучение влияния

молекулярной структуры производных адамантана на адсорбцию на поверхности базисной грани графита.

Экспериментально в интервале температур от 423К до 543К определены значения констант адсорбционного равновесия (констант Генри,  $K_{1,C}$  (см<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>)), теплот  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  (кДж/моль) и изменения энтропий  $\Delta(\bar{S}_{1,C}^{\circ})^s$  (Дж/(моль·К)) адсорбции, а также логарифмических индексов удерживания ( $I_i^T$ ).

ТХА исследованных соединений

Адсорбат	$T_n-T_k$ , К	$K_{1,C}$ , см <sup>3</sup> /м <sup>2</sup>	$\bar{q}_{\text{dif},1}$ , кДж/моль		$\Delta(\bar{S}_{1,C}^{\circ})^s$ , кДж/моль·К		$I_i^T$
			эсп.	теор.	эсп.	теор.	
1	453- 543	226,8	71,6	94,6	107,0	114,4	1373
2	453- 543	160	71,0	93,6	108,8	114,4	1340
3	453- 543	124,4	68,8	92,3	106,3	114,4	1308
4	423- 483	247,2	66,2	77,3	108,5	113,0	1211
5	423- 483	128,1	69,9	77,6	115,7	113,0	1221
6	423- 483	104,1	66,6	78,7	110,4	113,1	1200

При оценке соотношения между энтальпийным ( $\bar{q}_{\text{dif},1}/(RT)$ ) и энтропийным ( $(\Delta(\bar{S}_{1,C}^{\circ})^s + R)/R$ ) вкладами в константу  $K_{1,C}$  на ГТС ( $T=473\text{К}$ ) показано, что основной вклад в адсорбцию вносит энтальпийный фактор. Следует отметить, что значения  $\Delta(\bar{S}_{1,C}^{\circ})^s$  и  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  для 2- фениладамантана выше по сравнению с 1- фениладамантаном. Это свидетельствует о более выгодном расположении изомера по второму положению на плоской поверхности ГТС. Также, в рамках модели двумерного идеального газа были рассчитаны теоретические значения ТХА для изученных соединений. Расхождение теоретических и экспериментальных данных ТХА не превышает погрешности их хроматографического определения, что позволяет утверждать о применимости данной модели для описания адсорбции исследованных

соединений. Сопоставление данных молекулярно-статистических расчетов и эксперимента позволило сделать ряд выводов о расположении каркасных молекул рассмотренных соединений на плоской поверхности графита, а также количественно оценить возможность реализации различных конформационных состояний в поле сил адсорбента.

## **НИКЕЛЬСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ**

*Шубина Н.С., Подкорытов А.Л.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Никель - активный элемент окружающей среды, он является биологическим компонентом живой клетки, участвует в процессах кроветворения, но обладает аллергическими и канцерогенными свойствами. Распространенность никеля в природе, широкое использование его в различных областях науки и техники, высокая биологическая активность обуславливают необходимость строгого контроля содержания никеля в самых разнообразных объектах.

Одним из экспрессных и надежных методов анализа объектов является ионометрия. Потенциометрический метод с использованием ионселективных электродов (ИСЭ) является точным, чувствительным и экспрессным. В литературе описаны разнообразные виды Ni-СЭ, однако их недостатками являются недостаточная селективность и небольшое время жизни [1]. Остается актуальной проблема создания и аттестации новых никельселективных электродов.

Целью настоящей работы является конструирование, аттестация и апробация новых ИСЭ с использованием в качестве электродноактивного вещества сложных оксидов состава  $Ni_{4-x}Ti_{x/2}Nb_2O_9$  ( $x=0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5$ ).

Титансодержащие ниобаты были синтезированы по стандартной керамической технологии методом твердофазного синтеза из исходных веществ NiO, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, который осуществляли при ступенчатом повышении температуры в интервале 600 – 1300 °С.

Для контроля химической устойчивости и изучения влияния вымачивания электродноактивного вещества на характеристики электродов синтезированные образцы обрабатывали 0,1 н раствором HNO<sub>3</sub> в течение различного времени (от 24 часов до нескольких недель).

На основе данных ниобатов сконструированы пленочные электроды с твердым контактом (инертная матрица – поливинилхлорид,