

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ
ANALYTICAL CHEMISTRY

УДК 543.257.2
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-428-433>

Поступила в редакцию 03.04.2018
Received 03.04.2018

Ю. В. Матвейчук

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПЛАСТИФИКАТОРА НА АНАЛИТИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ
ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, ОБРАТИМЫХ К ДВУХЗАРЯДНЫМ
НЕОРГАНИЧЕСКИМ АНИОНАМ**

Аннотация. Установлено, что мембраны карбонат- и гидрофосфат-селективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей предпочтительнее пластифицировать *o*-нитрофенилдециловым эфиром, мембраны сульфат-, селенат-, селенит-селективных электродов – 1-бромнафталином, сульфит-, молибдат-, вольфрамат-, тио-сульфат-селективных электродов – дибутилфталатом. Использование оптимального пластификатора позволяет в целом уменьшить как нижний предел обнаружения электродов, так и значения коэффициентов селективности примерно на один порядок (в зависимости от мешающего иона). Дано качественное объяснение полученным результатам, исходя из теории Фуосса и модели Борна.

Ключевые слова: 1-бромнафталин, дибутилфталат, *o*-нитрофенилдециловый эфир, ионоселективный электрод

Для цитирования. Матвейчук, Ю. В. Влияние природы пластификатора на аналитические характеристики ионоселективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам / Ю. В. Матвейчук // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. –Т. 54, № 4. – С. 428–433. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-428-433>

Yu. V. Matveichuk

Belarusian State University, Minsk, Belarus

**INFLUENCE OF PLASTICIZER NATURE ON THE ANALYTICAL CHARACTERISTICS OF ION-SELECTIVE
ELECTRODES BASED ON HIGHER QUATERNARY AMMONIUM SALTS REVERSIBLE TO DOUBLY
CHARGED INORGANIC ANIONS**

Abstract. It has been established that membranes of carbonate and hydrogen phosphate selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts are preferable to be plasticized with *o*-nitrophenyldecyl ether, membranes of sulfate, selenate, selenite-selective electrodes with 1-bromonaphthalene, sulfite, molybdate, tungstate-selective electrodes with dibutylphthalate. The use of an optimum plasticizer allows, in general, reducing both the lower detection limit of electrodes and the values of selectivity coefficients by about 1 order (depending on the interfering ion). A qualitative explanation is given to the results obtained from the Fouoss theory and the Born model.

Keywords: 1-bromonaphthalene, dibutylphthalate, *o*-nitrophenyldecyl ether, ion selective electrode

For citation. Matveichuk Yu. V. Influence of plasticizer nature on the analytical characteristics of ion-selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts reversible to doubly charged inorganic anions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 4, pp. 428–433 (In Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-428-433>

Введение. Известно [1–9], что природа пластификатора (растворителя) мембран ионоселективных электродов (ИСЭ) оказывает большое влияние на аналитические характеристики электродов, прежде всего на селективность и нижний предел обнаружения (НПО). Это связано,

во-первых, с тем что селективность для ИСЭ определяется разницей свободных энергий ионов, находящихся в водной и органической фазах (в мембранах ИСЭ основным по содержанию компонентом является пластификатор); во-вторых, полярностью пластификатора (модель Борна). Считается, что чем выше диэлектрическая проницаемость ϵ растворителя, тем предпочтительнее его использование в мембранах ИСЭ, обратимых к двухзарядным ионам; в-третьих, со способностью образовывать ионные пары (комплексы) между ионом и растворителем, влияющей на наклон электродной функции.

Константа образования комплекса ион-ионофор (теория Борна) k_{IL} описывается уравнением [9]

$$\log k_{\text{IL}} \sim \frac{z_{\text{IL}}^2}{r_{\text{IL}}} \left(\frac{1}{78,5} - \frac{1}{\epsilon} \right), \quad (1)$$

где z_{IL} – заряд ион-ионофорного комплекса; r_{IL} – эффективный радиус ион-ионофорного комплекса; $\epsilon(\text{H}_2\text{O}) = 78,5$ (диэлектрическая проницаемость).

Исходя из уравнения (1), уменьшение ϵ снижает сродство анионов к фазе мембраны, что особенно сильно проявляется для двухзарядных анионов. Однако модель Борна не является универсальной [9]. Влияние природы пластификатора учитывается также в уравнении Айгена–Денисона–Рамзи–Фуосса [3], согласно которому чем ниже ϵ , тем выше константа ионной ассоциации k_{as} и, следовательно, выше аналитические характеристики ИСЭ:

$$\lg k_{as} = -2,6 + 243 \frac{z_a z_k}{\epsilon a} + 3 \lg a, \quad (2)$$

где z_a, z_k – заряды ассоциирующих аниона и катиона ЧАС; a – параметр ближайшего подхода ассоциирующих катионов и анионов, Å.

В растворителях с умеренной и низкой ϵ (дибутилфталат (ДБФ, $\epsilon = 6,4$ [10]), дидецилфталат (ДДФ, $\epsilon = 4,4$ [10]), бис(2-этилгексил)себагинат (БЭГС, $\epsilon = 6$ [10]) и 1-бромнафталин (1-БН, $\epsilon = 5$ [10]) определяющий вклад в величину k_{as} вносит второе слагаемое уравнения (2).

В литературе [11–13] имеется информация об использовании различных пластификаторов для изготовления ИСЭ, обратимых к карбонат-, сульфат-, селенит-, сульфит-, гидрофосфат-, молибдат-ионам. Однако систематическое исследование зависимости аналитических характеристик от природы пластификатора проводится не всегда. Следует отметить, что разработки пленочных селенат- (имеется только небольшое число работ по пленочным селенит-селективным электродам [14–16]), а также тиосульфат- и вольфрамат-селективных электродов отсутствуют.

В данной работе на основании экспериментальных данных (главным образом по изучению селективности и НПО) осуществлен выбор пластификатора для мембран карбонат-, сульфат-, селенат-, селенит-, сульфит-, гидрофосфат-, молибдат-, вольфрамат-, тиосульфат-селективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС). Предложено теоретическое объяснение полученным результатам.

Материалы и методы исследования. Мембраны ИСЭ изготовлены по стандартной методике [17] и содержали следующие компоненты: ПВХ (Fluka AG) – 33 мас. %, ионообменник (ЧАС) – 5 мас. %, нейтральный переносчик (гептиловый эфир *n*-трифторацетилбензойной кислоты, ГЭ *n*-ТФАБК) – 20 мас. % (10 мас. %, для карбонат-селективного электрода), пластификатор – остальное. Растворитель мембранной композиции – тетрагидрофуран (ТГФ, Fluka AG).

Карбонат-, сульфат-, селенат-, селенит-, сульфит-, гидрофосфат-, молибдат-, тиосульфат-селективные электроды изготовлены на основе хлоридов 3,4,5-трис-додецилоксибензил(оксиэтил)_{*n*}триметиламмония ($n = 2-4$), вольфрамат-селективный электрод – на основе бромиды 4(3,4-дидецилоксибензил)бутилтриметиламмония. Выбор оптимального ионообменника осуществлен в предыдущих работах [18–20].

Использовали следующие пластификаторы: 1-БН ч.д.а., ДБФ (Sigma-Aldrich), *o*-нитрофенил-дециловый эфир (*o*-НФДЭ), ДДФ, БЭГС ч.д.а. Для приготовления растворов использовали $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ч., $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а., $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а., $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ч., NaHCO_3 ч.д.а.,

Na₂S₂O₃ фиксанал, K₂SO₄ ч., Na₂SeO₃ ч., K₂SeO₄ ч., H₃PO₄ ч., аммиак водный х.ч., аскорбиновая кислота фармакопейная, KCl ч.д.а., NaBr ч., KNO₃ ч.д.а.

После изготовления мембраны ИСЭ вымачивали в течение 1–2 сут в 1·10⁻¹ моль/л растворах соответствующих солей. В качестве внутреннего раствора для всех ИСЭ использовали смесь 1·10⁻² моль/л соответствующего иона и 1·10⁻³ моль/л хлорида калия. В растворах гидрофосфата, молибдата и вольфрамата натрия рН поддерживали на уровне 10±0,2, в растворе гидрокарбоната натрия – на уровне 8,0±0,1 с помощью разбавителя, представляющего собой дистиллированную воду, подщелоченную раствором аммиака; в растворах сульфита натрия создавали фон, представляющий собой 1·10⁻² моль/л аскорбиновую кислоту, нейтрализованную раствором аммиака до рН 7,5±0,1; в растворах сульфата натрия поддерживали рН на уровне 3,2±0,1, растворах тиосульфата натрия – на уровне 5,6±0,1 с помощью разбавленной ортофосфорной кислоты. Соответствующие значения рН поддерживали и в растворах мешающих ионов при изучении селективности разработанных ИСЭ.

Калибровка ИСЭ проводилась методом как двукратного, так и последовательного разбавления. Причем для карбонат-селективного электрода во избежание влияния сильноосновных ОН⁻-ионов калибровку проводили по менее щелочным, чем карбонатные, растворам гидрокарбоната натрия. Расчет активности карбонат-ионов в растворах гидрокарбоната натрия проводили по формуле [21]:

$$a(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot C(\text{HCO}_3^-) \cdot f_{\text{HCO}_3^-}}{K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot a_{\text{H}^+} + a_{\text{H}^+}^2}, \quad (3)$$

где K_1 и K_2 – константы диссоциации угольной кислоты; $C(\text{HCO}_3^-)$ – брутто-концентрация CO_3^{2-} - и HCO_3^- -ионов в растворе, равная концентрации NaHCO_3 , моль/л; a_{H^+} – активность ионов водорода; $f_{\text{HCO}_3^-}$ – коэффициенты активности HCO_3^- -ионов в растворе, рассчитанные по уравнению Дебая–Хюккеля [10] (для 20 °С).

Известно [21], что оптимальный рН при работе с карбонат-селективными электродами находится в области 8,4–8,8, так как при дальнейшем его увеличении заметно сказывается мешающее влияние гидроксид-ионов для ИСЭ, в составе мембран которых находится нейтральный переносчик – производное трифторацетофенона.

Расчет активностей молибдат-, вольфрамат-, тиосульфат-, гидрофосфат-, сульфат-ионов в калибровочных растворах проводился также согласно теории Дебая–Хюккеля [10]. Расчет активностей (показателя активности) сульфит-ионов проводили по формуле

$$p\alpha(\text{SO}_3^{2-}) = p\alpha + pC(\text{SO}_3^{2-}) + pf(\text{SO}_3^{2-}),$$

где α – мольная доля сульфит-ионов, рассчитанная с помощью программы Hydra–Medusa [12]; $f_{\text{SO}_3^{2-}}$ – коэффициенты активности SO_3^{2-} -ионов в растворе, рассчитанные по уравнению Дебая–Хюккеля [10] (для 20 °С); $C(\text{SO}_3^{2-})$ – брутто-концентрация SO_3^{2-} - и HSO_3^- -ионов в растворе, равная концентрации Na_2SO_3 , моль/л.

Определение коэффициентов потенциометрической селективности проводили методом отдельных растворов в варианте равных потенциалов (или в варианте равных активностей для сульфат-селективного электрода); определение всех остальных характеристик – в соответствии с рекомендациями, изложенными в [17, 22].

При работе с карбонат-, сульфит- и тиосульфат-селективными электродами использовали только свежепрокипяченную дистиллированную воду. Потенциал исследуемой электрохимической ячейки измеряли с помощью иономера И-160.1МП при 22±1 °С. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1, для определения рН – стеклянный электрод ЭСЛ-43–07СР.

Результаты и их обсуждение. В качестве примера (табл. 1) представлены подробные результаты по влиянию природы пластификатора на НПО и селективность для селенат-селективных электродов (такой же эксперимент был проведен и для карбонат-, сульфат-, гидрофосфат-селективных электродов и др.).

Таблица 1. Характеристики селенат-селективных электродов* на основе различных пластификаторов
 Table 1. Characteristics of selenate-selective electrodes based on various plasticizers

Пластификатор	Наклон, мВ/декада	НПО, моль/л	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, j), n = 5$			
			SO_4^{2-}	Cl^-	Br^-	NO_3^-
о-НФДЭ	25,0±0,4	5,8·10 ⁻⁶	-0,5±0,1	-1,7±0,1	-1,5±0,1	0,00±0,05
БЭГС	26,0±0,4	5,0·10 ⁻⁶	-0,7±0,1	-1,9±0,1	-1,7±0,1	-0,20±0,05
ДБФ	25,2±0,5	4,0·10 ⁻⁶	-0,7±0,1	-2,0±0,2	-1,8±0,2	-0,3±0,1
ДДФ	25,9±0,3	3,2·10 ⁻⁶	-0,75±0,10	-2,1±0,1	-1,8±0,3	-0,4±0,1
1-БН	25,6±0,4	1,8·10 ⁻⁶	-0,9±0,1	-2,3±0,1	-2,1±0,1	-0,5±0,1

*Электрод на основе хлорида 3,4,5-трис-додецилоксибензил(оксиэтил)₂триметиламмония.

Из табл. 1 видно, что $\lg K^{\text{Pot}}(\text{SeO}_4^{2-}, j)$ уменьшаются при переходе от о-НФДЭ к 1-БН на 0,4 порядка для мешающих ионов SO_4^{2-} , на 0,6 – для ионов Cl^- , на 0,6 – для ионов Br^- , на 0,5 – для ионов NO_3^- ; НПО уменьшается на 0,6 порядка. Видно, что селенат-селективный электрод на основе 1-БН имеет высокие аналитические характеристики и, что особенно важно, проявление селективности к потенциалопределяющим селенат-ионам в присутствии сульфатов, хлоридов, нитратов и бромидов, которые наиболее часто встречаются в объектах окружающей среды.

Выборочные результаты эксперимента для всех ИСЭ на основе оптимальных пластификаторов представлены в табл. 2. Оптимальный для карбонат- и гидрофосфат-селективных электродов пластификатор (о-НФДЭ), как указывалось выше, имеет большое значение диэлектрической проницаемости $\epsilon = 24$ [10], пластификаторы мембран для всех остальных электродов (1-БН, ДБФ) имеют существенно более низкое значение ϵ (5–6). Применение в качестве пластификаторов мембран ДБФ и 1-БН согласуется с теорией Айгена–Денисона–Рамзи–Фуосса [3], применение же в качестве пластификатора о-НФДЭ выходит за рамки этой теории и согласуется с моделью сольватации Борна [9]. Авторы [23] считают, что о-нитрофенилоктиловый эфир (или о-НФДЭ) относится к электроноакцепторным веществам, в связи с чем может сольватировать сильноосновные CO_3^{2-} и HPO_4^{2-} -ионы.

Таким образом, составлен ряд пластификаторов, в котором происходит ухудшение аналитических характеристик карбонат- и гидрофосфат-селективных электродов: о-НФДЭ–ДБФ≈ДДФ≈БЭГС–1-БН. Замена 1-БН на о-НФДЭ позволяет уменьшить НПО, например: для карбонат-селективного электрода на 0,6 порядка, для гидрофосфат-селективного электрода на 1 порядок; значения $\lg K^{\text{Pot}}(\text{CO}_3^{2-}, j)$ уменьшаются на 0,1–0,9 порядка, значения $\lg K^{\text{Pot}}(\text{HPO}_4^{2-}, j)$ – на 0,6–1,25 порядка в зависимости от мешающего иона.

Таблица 2. Аналитические характеристики электродов на основе оптимальных пластификаторов
 Table 2. Analytical characteristics of electrodes based on optimal plasticizers

ИСЭ	Пластификатор	НПО, моль/л	Наклон, мВ/декада	$\lg K^{\text{Pot}}$		
				Cl^-	Br^-	SO_4^{2-}
CO_3^{2-}	о-НФДЭ	2·10 ⁻⁹	32,3±0,5	-4,3±0,3	-3,1±0,2	-3,8±0,2
HPO_4^{2-}	о-НФДЭ	5·10 ⁻⁷	27,3±0,3	-2,6±0,2	–	-1,1±0,1
SO_4^{2-}	1-БН	7·10 ⁻⁷	28,3±0,3	-2,2±0,2	-1,8±0,2	–
SeO_4^{2-}	1-БН	1·10 ⁻⁶	26,0±0,2	-2,7±0,2	-2,3±0,2	-1,0±0,1
SeO_3^{2-}	1-БН	2·10 ⁻⁷	28,0±0,3	-2,1±0,2	-1,6±0,1	-0,95±0,10
SO_3^{2-}	ДБФ	6·10 ⁻⁶	29,0±0,4	-0,5±0,1	–	-0,9±0,1
MoO_4^{2-}	ДБФ	2,5·10 ⁻⁶	24,0±0,2	-1,2±0,1	–	-0,7±0,1
WO_4^{2-}	ДБФ	4,6·10 ⁻⁶	24,3±0,2	-0,8±0,1	–	-0,40±0,05
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	ДБФ	1,6·10 ⁻⁵	26,6±0,2	-1,25±0,10	–	-1,2±0,1

Для сульфат-, селенат-, селенит-селективных электродов происходит улучшение селективности и уменьшение НПО в ряду пластификаторов: о-НФДЭ–ДБФ≈ДДФ≈БЭГС–1-БН. Замена о-НФДЭ на 1-БН приводит к уменьшению I_{gK}^{Pot} для этих ИСЭ на 0,2–1,0 порядка в зависимости от мешающего иона. НПО для сульфат-, селенат-, селенит-селективных электродов уменьшаются на 0,2–0,65 порядка.

Выводы. Для большого числа электродов, обратимых к гидрофильным двухзарядным неорганическим ионам, оптимизирован состав мембран по пластификатору. Полученные результаты объяснены с позиций противоречащих друг другу теорий Айгена–Денисона–Рамзи–Фуосса и Борна. Оптимальный для карбонат- и гидрофосфат-селективных электродов пластификатор (о-НФДЭ) имеет большое значение $\varepsilon = 24$, для всех остальных электродов оптимальные пластификаторы (ДБФ и 1-БН) имеют существенно более низкие значения ε ($\varepsilon = 5–6$). Применение в качестве пластификаторов мембран ДБФ и 1-БН согласуется с теорией Айгена–Денисона–Рамзи–Фуосса, применение же в качестве пластификатора о-НФДЭ – с теорией Борна. Таким образом, обе теории не являются универсальными, а скорее, взаимодополняющими.

Список использованных источников

1. Bühlmann, Ph. Ion-selective electrodes with ionophore-doped sensing membranes / Ph. Bühlmann, Li D. Chen // *Supramolecular chemistry: from molecules to nanomaterials.* – John Wiley & Sons, 2012. – Vol. 5. – P. 2539–2579. <https://doi.org/10.1002/9780470661345.smc097>
2. Bakker, E. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics / E. Bakker, Ph. Bühlmann, E. Pretsch // *Chem. Rev.* – 1997. – Vol. 97. – P. 3083–3132. <https://doi.org/10.1021/cr940394a>
3. Intramembrane complex formation study of ion selective electrodes based on heptyl p-trifluoroacetylbenzoic ether / V. A. Nazarov [et al.] // *Electroanalysis.* – 2011. – Vol. 23, № 5. – P. 1058–1066. <https://doi.org/10.1002/elan.201000606>
4. Armstrong, R. D. Study of calcium ion selective electrodes containing simon ionophores using impedance methods. Bulk properties / R. D. Armstrong, M. Todd // *J. Electroanal. Chem.* – 1988. – Vol. 257, N. 1–2. – P. 161–166. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(88\)87039-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)87039-6)
5. Lead-selective neutral carrier based liquid membrane electrode / E. Lindner [et al.] // *Anal. Chem.* – 1984. – Vol. 56, N. 7. – P. 1127–1131. <https://doi.org/10.1021/ac00271a016>
6. Chemically modified field effect transistors: the effect of ion-pair association on the membrane potentials / P. L. H. M. Cobben [et al.] // *J. Electroanal. Chem.* – 1994. – Vol. 368, N. 1–2. – P. 193–208. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)03114-5](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)03114-5)
7. Cramer, Ch. J. Implicit solvation models: equilibria, structure, spectra, and dynamics / Ch. J. Cramer, D. G. Truhlar // *Chem. Rev.* – 1999. – Vol. 99, № 8. – P. 2161–2200. <https://doi.org/10.1021/cr960149m>
8. Bühlmann, Ph. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors / Ph. Bühlmann, E. Pretsch, E. Bakker // *Chem. Rev.* – 1998. – Vol. 98, N. 4. – P. 1593–1687. <https://doi.org/10.1021/cr970113+>
9. Pechenkina, I. A. Materials for the ionophore-based membranes for ion-selective electrodes: problems and achievements (review paper) / I. A. Pechenkina, K. N. Mikhelson // *Rus. J. Electrochem.* – 2015. – Vol. 51, № 2. – P. 93–102. <https://doi.org/10.1134/s1023193515020111>
10. Dean, J. A. Lange's handbook of chemistry / J. A. Dean. – McGRAW-HILL, INC., 1999. – 1291 p.
11. Gupta, V. K. Potentiometric sensors for inorganic anions based on neutral carrier / V. K. Gupta // *Arab. J. Sci. Eng.* – 2010. – Vol. 35. – P. 7–25.
12. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part II. Inorganic anions (Technical Report) / Yo. Umezawa [et al.] // *Pure Appl. Chem.* – 2002. – Vol. 74, № 6. – P. 923–994. <https://doi.org/10.1351/pac200274060923>
13. Antonisse, M. M. G. Potentiometric anion selective sensors / M. M. G. Antonisse, D. N. Reinhoudt // *Electroanalysis.* – 1999. – Vol. 11, N. 14. – P. 1035–1048. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-4109\(199910\)11:14<1035::aid-elan1035>3.0.co;2-i](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-4109(199910)11:14<1035::aid-elan1035>3.0.co;2-i)
14. Ekmekçi, G. Preparation and properties of solid state selenite ion selective electrodes and their applications / G. Ekmekçi, G. Somer // *Talanta.* – 1999. – Vol. 49, N. 1. – P. 91–98. [https://doi.org/10.1016/s0039-9140\(98\)00350-6](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(98)00350-6)
15. Ibrahim, H. New selenite ion-selective electrodes based on 5,10,15,20-tetrakis-(4-methoxyphenyl)-21H,23H-porphyrin-Co(II) / H. Ibrahim, Y. M. Issa, Ola R. Shehab // *J. Hazard. Mat.* – 2010. – Vol. 181. – P. 857–867. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.092>
16. Ekmekçi, G. A new selenite selective membrane electrode and its application / G. Ekmekçi, G. Somer // *Talanta.* – 1999. – Vol. 49. – P. 83–89. [https://doi.org/10.1016/s0039-9140\(98\)00353-1](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(98)00353-1)
17. Никольский, Б. П. Ионоселективные электроды / Б. П. Никольский, Е. А. Матерова. – Л.: Химия, 1980. – 240 с.
18. Ion-selective electrodes based on long-chain quaternary ammonium salts with enhanced steric accessibility, and their application for determination of hydrophilic double-charged inorganic anion / Yu. Matveichuk [et al.] // *Chem. Papers.* – 2018. – Vol. 72, № 3. – P. 731–739. <https://doi.org/10.1007/s11696-017-0320-7>
19. Matveichuk, Yu. V. Influence of the QAS nature and size of a doubly charged hydrophilic inorganic ions on the analytical characteristics of $S_4O_6^{2-}$, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ selective electrodes / Yu. V. Matveichuk, E. M. Rahman'ko // *Anal. Chem. Lett.* – 2017. – Vol. 7, № 5. – P. 647–654. <https://doi.org/10.1080/22297928.2017.1395296>
20. Matveichuk, Yu. V. Higher quaternary ammonium salts with the sterically accessible exchange center: application for development of selenate selective electrodes / Yu. V. Matveichuk, E. M. Rahman'ko // *Madridge J. Anal. Sci. Instrum.* – 2017. – Vol. 2, № 1. – P. 35–40.
21. Trifluoroacetophenone derivative-based carbonate ion-selective electrodes: effect of diluent pH on the anion selectivity / Jae Ho Shin [et al.] // *J. Electroanal. Chem.* – 1999. – Vol. 468. – P. 76–84.
22. Камман, К. Работа с ионоселективными электродами / К. Камман. – М.: Мир, 1980. – 288 с.

23. Смирнова, А. Л. Влияние природы растворителя-пластификатора на электродные свойства пленочных карбонат-селективных мембран / А. Л. Смирнова, А. Л. Грекович, Е. А. Матерова // Электрохимия. – 1988. – Т. 24, № 9. – С. 1187–1193.

References

1. Bühlmann Ph., Chen Li D. Ion-selective electrodes with ionophore-doped sensing membranes. *Supramolecular chemistry: from molecules to nanomaterials. Vol. 5.* John Wiley & Sons, 2012, pp. 2539–2579. <https://doi.org/10.1002/9780470661345.smc0972>.
2. Bakker E., Bühlmann Ph., Pretsch E. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics. *Chemical Reviews*, 1997, vol. 97, pp. 3083–3132. <https://doi.org/10.1021/cr940394a>
3. Nazarov V. A., Andronchik K. A., Egorov V. V., Matulis V. E., Ivashkevich O. A. Intramembrane complex formation study of ion selective electrodes based on heptyl p-trifluoroacetylbenzoic ether. *Electroanalysis*, 2011, vol. 23, no. 5, pp. 1058–1066. <https://doi.org/10.1002/elan.201000606>
4. Armstrong R. D., Todd M. Study of calcium ion selective electrodes containing simon ionofores using impedance methods. Bulk properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1988, vol. 257, no. 1–2, pp. 161–166. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(88\)87039-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)87039-6)
5. Lindner E., Toth K., Pungor E. Lead-selective neutral carrier based liquid membrane electrode. *Analytical Chemistry*, 1984, vol. 56, no. 7, pp. 1127–1131. <https://doi.org/10.1021/ac00271a016>
6. Cobben P. L. H. M., Egberink R. J. M., Bomer J. G., Bergveld P., Reinhoudt D. N. Chemically modified field effect transistors: the effect of ion-pair association on the membrane potentials. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1994, vol. 368, no. 1–2, pp. 193–208. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)03114-5](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)03114-5)
7. Cramer Ch. J., Truhlar D. G. Implicit solvation models: equilibria, structure, spectra, and dynamics. *Chemical Reviews*, 1999, vol. 99, no. 8, pp. 2161–2200. <https://doi.org/10.1021/cr960149m>
8. Bühlmann Ph., Pretsch E., Bakker E. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors. *Chemical Reviews*, 1998, vol. 98, no. 4, pp. 1593–1687. <https://doi.org/10.1021/cr970113+>
9. Pechenkina I. A., Mikhelson K. N. Materials for the ionophore-based membranes for ion-selective electrodes: problems and achievements (review paper). *Russian Journal of Electrochemistry*, 2015, vol. 51, no. 2, pp. 93–102. <https://doi.org/10.1134/s1023193515020111>
10. Dean J. A. *Lange's handbook of chemistry*. McGRAW-HILL, INC. 1999. 1291 p.
11. Gupta V. K. Potentiometric sensors for inorganic anions based on neutral carrier. *Arabian journal for science and engineering*, 2010, vol. 35, pp. 7–25.
12. Umezawa Yo., Umezawa K., Bühlmann Ph., Hamada N., Aoki H., Nakanishi J., Sato M., Xiao K. P., Nishimura Yu. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part II. Inorganic anions (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2002, vol. 74, no. 6, pp. 923–994. <https://doi.org/10.1351/pac200274060923>
13. Antonisse M. M. G., Reinhoudt D. N. Potentiometric anion selective sensors. *Electroanalysis*, 1999, vol. 11, no. 14, pp. 1035–1048. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-4109\(199910\)11:14<1035::aid-elan1035>3.0.co;2-i](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-4109(199910)11:14<1035::aid-elan1035>3.0.co;2-i)
14. Ekmekçi G., Somer G. Preparation and properties of solid state selenite ion selective electrodes and their applications. *Talanta*, 1999, vol. 49, no. 1, pp. 91–98. [https://doi.org/10.1016/s0039-9140\(98\)00350-6](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(98)00350-6)
15. Ibrahim H., Issa Y. M., Shehab Ola R. New selenite ion-selective electrodes based on 5,10,15,20-tetrakis-(4-methoxyphenyl)-21H,23H-porphyrin-Co(II). *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 181, pp. 857–867. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.092>
16. Ekmekçi G., Somer G. A new selenite selective membrane electrode and its application. *Talanta*, 1999, vol. 49, pp. 83–89. [https://doi.org/10.1016/s0039-9140\(98\)00353-1](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(98)00353-1)
17. Nikolsky B. P., Matherov E. A. *Ion-selective electrodes*. Leningrad, Chemistry, 1980. 240 p. (in Russian).
18. Matveichuk Yu., Rakhman'ko E., Akayeu Ya., Stanishevskii D. Ion-selective electrodes based on long-chain quaternary ammonium salts with enhanced steric accessibility, and their application for determination of hydrophilic double-charged inorganic anion. *Chemical Papers*, 2018, vol. 72, no. 3, pp. 731–739. <https://doi.org/10.1007/s11696-017-0320-7>
19. Matveichuk Yu. V., Rahman'ko E. M. Influence of the QAS nature and size of a doubly charged hydrophilic inorganic ions on the analytical characteristics of $S_4O_6^{2-}$, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ selective electrodes. *Analytical Chemistry Letters*, 2017, vol. 7, no. 5, pp. 647–654. <https://doi.org/10.1080/22297928.2017.1395296>
20. Matveichuk Yu. V., Rakhman'ko E. M. Higher quaternary ammonium salts with the sterically accessible exchange center: application for development of selenate selective electrodes. *Madridge Journal of Analytical Sciences and Instrumentation*, 2017, vol. 2, no. 1, pp. 35–40.
21. Jae Ho Shin, Jae Seon Lee, Han Jin Lee, Junho Chu, Hyung-Jung Pyun, Hahyun Nam, Geun Sig Cha. Trifluoroacetophenone derivative-based carbonate ion-selective electrodes: effect of diluent pH on the anion selectivity. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, vol. 468, pp. 76–84. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(99\)00079-0](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(99)00079-0)
22. Camman K. *Working with Ion-Selective Electrodes*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1979. 226 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-67276-7>
23. Smirnova A. L., Grekovich A. L., Materova E. A. Influence of the nature of the solvent-plasticizer on the electrode properties of carbonate-selective film membranes. *Elektrokhimiya = Russian Journal of Electrochemistry*, 1988, vol. 24, no. 9, pp. 1187–1193 (in Russian).

Информация об авторе

Матвейчук Юлия Владимировна – канд. хим. наук, доцент, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru

Information about the author

Yulya V. Matveichuk – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru