

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К ДВУХЗАРЯДНЫМ НЕОРГАНИЧЕСКИМ АНИОНАМ

Ю.В. Матвейчук

Юлия Владимировна Матвейчук *

Кафедра аналитической химии, Химический факультет, Белорусский государственный университет, ул. Ленинградская, 14, Минск, Республика Беларусь, 220030

E-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru*

Проведено исследование влияния природы пластификатора на характеристики (предел обнаружения и селективность) электродов, обратимых к карбонат-, гидрофосфат-, сульфат-, селенат-, селенит-, сульфит-, молибдат-, вольфрамат-, тиосульфат-ионам. Установлено, что мембраны карбонат- и гидрофосфат-селективных электродов на основе четвертичных аммониевых солей предпочтительнее пластифицировать о-нитрофенилдециловым эфиром, мембраны сульфат-, селенат-, селенит-селективных электродов – 1-бромнафталином, сульфит-, молибдат-, вольфрамат-, тиосульфат-селективных электродов – дибутилфталатом. Для сульфат-, селенат-, селенит-селективных электродов происходит улучшение селективности и уменьшение предела обнаружения в ряду пластификаторов: о-нитрофенилдециловый эфир–дибутилфталат≈дидецилфталат≈бис(этилгексил)себацнат–1-бромнафталин. Замена о-нитрофенилдецилового эфира на 1-бромнафталин приводит к уменьшению IgK^{Pot} для этих электродов на 0,2–1,0 порядка в зависимости от мешающего иона. Предел обнаружения для сульфат-, селенат-, селенит-селективных электродов уменьшается на 0,2–0,65 порядка. Для карбонат- и гидрофосфат-селективных электродов от о-нитрофенилдецилового эфира к 1-бромнафталину происходит уменьшение предела обнаружения, например, для карбонат-селективного электрода на 0,6 порядка, для гидрофосфат-селективного электрода на 1 порядок; значения $IgK^{Pot}(CO_3^{2-}, j)$ уменьшаются на 0,1–0,9 порядка, значения $IgK^{Pot}(HPO_4^{2-}, j)$ – на 0,6–1,25 порядка в зависимости от мешающего иона. Полученные результаты объяснены с позиции теорий Айгена-Денисона-Рамзи-Фуосса и Борна. Оптимальный для карбонат- и гидрофосфат-селективных электродов пластификатор имеет большое значение диэлектрической проницаемости $\epsilon=24$, для всех остальных электродов оптимальные пластификаторы имеют более низкие значения ϵ ($\epsilon=5-6$). Применение в качестве пластификаторов мембран дибутилфталата и 1-бромнафталина согласуется с теорией Айгена-Денисона-Рамзи-Фуосса, применение о-нитрофенилдецилового эфира – с теорией Борна.

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

EFFECT OF NATURE OF PLASTICIZER ON CHARACTERISTICS OF ION-SELECTIVE ELECTRODES REVERSIBLE TO DOUBLY CHARGED INORGANIC ANIONS

Yu.V. Matveichuk

Yulya V. Matveichuk*

Department of Analytical Chemistry, Chemical Faculty, Belorussian State University, Leningradskaya st., 14, Minsk, 220030, Republic of Belarus

E-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru*

A study of the effect of the nature of the plasticizer on the characteristics (lower detection limit and selectivity) of electrodes that are reversible to carbonate, hydrogen phosphate, sulfate, selenate, selenite, sulfite, molybdate, tungstate, and thiosulfate ions was carried out. It was found that the membranes of carbonate and hydrophosphate selective electrodes based on quaternary ammonium salts are preferable to plasticize with o-nitrophenyl decyl ether, membranes of sulfate,

selenate, selenite-selective electrodes - 1-bromonaphthalene, sulfite, molybdate, tungstate, and thioulsulfate selective electrodes - dibutyl phthalate. For sulfate, selenate, and selenite-selective electrodes, there is an improvement in selectivity and a decrease in the detection limit in the series: o-nitrophenyldecyl ether – dibutylphthalate \approx didecylphthalate \approx bis (ethylhexyl) sebacinate -1-bromonaphthalene. The replacement of o-nitrophenyldecyl ether with 1-bromonaphthalene leads to a decrease in $\log K^{Pot}$ for these electrodes by 0.2–1.0 orders of magnitude depending on the interfering ion. The detection limit for sulfate, selenate, and selenite-selective electrodes is reduced by 0.2–0.65 orders of magnitude. For carbonate and hydrogen phosphate selective electrodes from o-nitrophenyldecyl ether to 1-bromonaphthalene, the detection limit decreases, for example, for a carbonate selective electrode by 0.6 orders of magnitude, for a hydrogen phosphate selective electrode by 1 order; the values of $\log K^{Pot}$ (CO_3^{2-} , j) decrease by 0.1–0.9 orders of magnitude, and the values of $\log K^{Pot}$ (HPO_4^{2-} , j) decrease by 0.6–1.25 orders of magnitude depending on the interfering ion. The results are explained in terms of the theories of Aigen-Denison-Ramzi-Fuoss and Born. The plasticizer that is optimal for carbonate and hydrophosphate selective electrodes has a large dielectric constant $\varepsilon = 24$; for all other electrodes, the optimal plasticizers have lower ε values ($\varepsilon = 5-6$). The use of dibutyl phthalate and 1-bromonaphthalene membranes as plasticizers is consistent with the Aigen-Denison-Ramzi-Fuoss theory, and the use of o-nitrophenyldecyl ether with the Born theory.

Key words: 1-bromonaphthalene, dibutyl phthalate, o-nitrophenyldecyl ether, ion-selective electrode

Для цитирования:

Матвейчук Ю.В. Влияние природы пластификатора на характеристики ионоселективных электродов, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 1. С. 18–22

For citation:

Matveichuk Yu.V. Effect of nature of plasticizer on characteristics of ion-selective electrodes reversible to doubly charged inorganic anions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 1. P. 18–22

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1-8], 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, с 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, это связано 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 [7]:

$$\lg k_{IL} = \frac{z_{IL}^2}{r_{IL}} \left(\frac{1}{78.5} - \frac{1}{\varepsilon} \right), \quad (1)$$

где z_{IL} – заряд ион-ионофорного комплекса; r_{IL} – эффективный радиус ион-ионофорного комплекса; $\varepsilon(H_2O) = 78,5$ (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 [7]. Влияние природы пластификатора учитывается также в уравнении Айгена-Денисона-Рамзи-Фуосса [2], согласно которому чем ниже ε , тем выше константа ионной ассоциации k_{as} и, следовательно, выше аналитические характеристики ИСЭ:

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

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, $\varepsilon = 6,4$ [9]), дидецилфталат (ДДФ, $\varepsilon = 4,4$ [9]), бис(2-этилгексил)себацат (БЭГС, $\varepsilon = 6$ [9]) и 1-бромнафталин (1-БН, $\varepsilon = 5$ [9]) определяющий вклад в величину k_{as} вносит второе слагаемое уравнения (2).

В литературе [10-12] имеется отдельная 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 ра-

бот по пленочным селенит-селективным электродам [13-15]), 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.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Мембраны ИСЭ были изготовлены по стандартной методике [6] и содержали следующие компоненты: ПВХ (Fluka AG) – 33% масс., ионообменник (ЧАС) – 5% масс., нейтральный переносчик (гептиловый эфир *n*-трифторацетилбензойной кислоты, ГЭ *n*-ТФАБК) – 20% масс. (10% масс. 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 бромидов 4(3,4-дицетоксифенил)бутилтриметиламмония. Выбор оптимального ионообменника осуществлен в предыдущих работах [16, 17].

Использовали следующие пластификаторы: 1-БН «ч.д.а.», ДБФ (Sigma-Aldrich), *o*-нитрофенилдециловый эфир (*o*-НФДЭ), ДДФ, БЭГС «ч.д.а.».

Для приготовления растворов использовали Na₂SO₃·7H₂O «ч.», Na₂MoO₄·2H₂O «ч.д.а.», Na₂WO₄·2H₂O «ч.д.а.», Na₂HPO₄·2H₂O «ч.», NaHCO₃ «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 все 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 pH 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 сульфата натрия создавали фон, представляющий собой 1·10⁻² моль/л аскорбиновую кислоту, нейтрализованную раствором аммиака до pH

7,5±0,1; в растворах сульфата натрия поддерживали pH на уровне 3,2±0,1, растворах тиосульфата натрия – на уровне 5,6±0,1 с помощью разбавленной ортофосфорной кислоты. Соответствующие значения pH поддерживали и в растворах мешающих ионов при изучении селективности разработанных ИСЭ.

Калибровка ИСЭ проводилась методами как двукратного, так и последовательного разбавления, причем для карбонат-селективного электрода во избежание влияния сильноосновных OH⁻-ионов калибровка проводилась по менее щелочным, чем карбонатные, растворам гидрокарбоната натрия. Расчет активности карбонат-ионов в растворах гидрокарбоната натрия проводили по формуле [18]:

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

где K₁ и K₂ – константы диссоциации угольной кислоты; C(HCO₃⁻) – брутто-концентрация CO₃²⁻ и HCO₃⁻-ионов в растворе, равная концентрации NaHCO₃, моль/л; a_{H⁺} – активность ионов водорода; f_{HCO₃⁻} – коэффициенты активности HCO₃⁻-ионов в растворе, рассчитанные по уравнению Дебая-Хюккеля [9] (для 20 °C).

В работе [18] сообщается, что оптимальный pH при работе с карбонат-селективными электродами находится в области 8,4-8,8, т.к. 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 [9].

Расчет активностей (показателя активности) сульфит-ионов проводили по формуле

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

где α – мольная доля сульфит-ионов; f_{SO₃²⁻} – коэффициенты активности SO₃²⁻-ионов в растворе, рассчитанные по уравнению Дебая-Хюккеля [9] (для 20 °C); C(SO₃²⁻) – брутто-концентрация SO₃²⁻ и HSO₃⁻-ионов в растворе, равная концентрации Na₂SO₃, моль/л.

Определение коэффициентов потенциметрической 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 [6, 19].

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 влияния природы пластификатора на НПО и селективность для селенат-селективных электродов (такой же эксперимент был проведен и для карбонат-, сульфат-, гидрофосфат-селективных электродов и др.).

Видно (табл. 1), что $\lg K^{Pot}(\text{SeO}_4^{2-}, j)$ уменьшаются при переходе от *o*-НФДЭ к 1-БН на 0,4 порядка для мешающих ионов SO_4^{2-} , на 0,6 порядка для ионов Cl^- , на 0,6 порядка для ионов Br^- , на 0,5 порядка для ионов NO_3^- ; НПО уменьшается на 0,6 порядка.

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.

Таблица 1

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

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

Примечание: 1 Электрод на основе хлорида 3,4,5-трис-додецилоксибензил(оксиэтил)2триметиламмония
Note: 1 Electrode based on chloride of 3,4,5-trisdodecyloxybenzyl(oxyethyl)2trimethyl ammonium

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	$\lg K^{Pot}$		
				Cl^-	Br^-	SO_4^{2-}
CO_3^{2-}	<i>o</i> -НФДЭ	$2 \cdot 10^{-9}$	32,3±0,5	-4,3±0,3	-3,1±0,2	-3,8±0,2
HPO_4^{2-}	<i>o</i> -НФДЭ	$5 \cdot 10^{-7}$	27,3±0,3	-2,6±0,2	–	-1,1±0,1
SO_4^{2-}	1-БН	$7 \cdot 10^{-7}$	28,3±0,3	-2,2±0,2	-1,8±0,2	–
SeO_4^{2-}	1-БН	$1 \cdot 10^{-6}$	26,0±0,2	-2,7±0,2	-2,3±0,2	-1,0±0,1
SeO_3^{2-}	1-БН	$2 \cdot 10^{-7}$	28,0±0,3	-2,1±0,2	-1,6±0,1	-0,95±0,10
SO_3^{2-}	ДБФ	$6 \cdot 10^{-6}$	29,0±0,4	-0,5±0,1	–	-0,9±0,1
MoO_4^{2-}	ДБФ	$2,5 \cdot 10^{-6}$	24,0±0,2	-1,2±0,1	–	-0,7±0,1
WO_4^{2-}	ДБФ	$4,6 \cdot 10^{-6}$	24,3±0,2	-0,8±0,1	–	-0,40±0,05
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	ДБФ	$1,6 \cdot 10^{-5}$	26,6±0,2	-1,25±0,10	–	-1,2±0,1

Оптимальный для карбонат- и гидрофосфат-селективных электродов пластификатор (*o*-НФДЭ), как указывалось выше, имеет большое значение диэлектрической проницаемости $\varepsilon = 24$ [9], 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 [2], применение же в качестве пластификатора *o*-НФДЭ выходит за рамки этой теории и согласуется с моделью сольватации Борна [7]. Авторы [19] считают, что *o*-нитрофенилоктиловый эфир (или *o*-НФДЭ) относится к электрооакцепторным 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: *o*-НФДЭ–ДБФ≈ДДФ≈БЭГС–1-БН. Замена 1-БН на *o*-НФДЭ позволяет уменьшить НПО, например, для карбонат-селективного электрода на 0,6 порядка, для гидрофосфат-селективного электрода на 1 порядок; значения $\lg K^{Pot}(\text{CO}_3^{2-}, j)$ уменьшаются на 0,1–0,9 порядка, значения $\lg K^{Pot}(\text{HPO}_4^{2-}, j)$ – на 0,6–1,25 порядка в зависимости от мешающего иона.

Для сульфат-, селенат-, селенит-селективных электродов происходит улучшение селективности и уменьшение НПО в ряду пластификаторов: *o*-НФДЭ–ДФФ≈ДФ≈БЭГС–1-БН. Замена *o*-НФДЭ на 1-БН приводит к уменьшению IgK^{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 теории Айгена-Денисона-Рамзи-Фуосса и Борна. Оптимальный для карбонат- и гидрофосфат-селективных электродов пластификатор (*o*-НФДЭ) имеет большое значение $\varepsilon = 24$, для всех остальных электродов оптимальные пластификаторы (ДФФ и 1-БН) имеют существенно более низкие значения ε ($\varepsilon = 5-6$). Применение в качестве пластификаторов мембран ДФФ и 1-БН согласуется с теорией Айгена-Денисона-Рамзи-Фуосса, применение же в качестве пластификатора *o*-НФДЭ – с теорией Борна. Таким образом, обе теории не являются универсальными, а, скорее, взаимодополняющими.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

- Bühlmann Ph., Chen Li D. Ion-selective electrodes with ionophore-doped sensing membranes. *Supramolecular chemistry: from molecules to nanomaterials*. John Wiley & Sons, Ltd. 2012. V. 5. P. 2539–2579.
- 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. V. 23. N 5. P. 1058–1066. DOI: 10.1002/elan.201000606.
- Михельсон К.Н. Электрохимические сенсоры на основе ионофоров: современное состояние, тенденции, перспективы. *Рос. хим. журн.* 2008. Т. 52. № 2. С. 30–36. Mikhelson K.N. Electrochemical sensors based on ionophores: current state, trends and prospects. *Russ. Khim. Zhurn.* 2008. V. 52. N 2. P. 30–36 (in Russian).
- Mihali C., Vaum N. Use of plasticizers for electrochemical sensors: recent advances in plasticizers. Part 7. In: *Tech Europe*. 2012. P. 125–140.
- Masadome T., Yang J-G., Toshihiko I. Effect of plasticizer on the performance of the surfactant-selective electrode based on a poly(vinyl chloride) membrane with no added ion-exchanger. *Mirochim. Acta*. 2004. V. 144. P. 217–220. DOI: 10.1007/s00604-003-0112-3.
- Mikhelson K.N. Ion-selective electrodes lecture notes in chemistry. Heidelberg-New York-Dordrecht-London: Springer. 2013. 162 p.
- Pechenkina I.A., Mikhelson K.N. Materials for the ionophore-based membranes for ion-selective electrodes: problems and achievements (review paper). *Rus. J. Electrochem.* 2015. V. 51. N 2. P. 93–102. DOI: 10.1134/S1023193515020111.
- Mohsen M. Zareh. Plasticizers and their role in membrane selective electrodes: recent advances in plasticizers. Part 6. In: *Tech Europe*. 2012. P. 113–124.
- Dean J.A. *Lange's handbook of chemistry*. McGRAW-HILL, INC. 1999. 1291 p.
- Szigeti Z., Vigassy T., Bakker E., Pretsch E. Approaches to improving the lower detection limit of polymeric membrane ion-selective electrodes. *Electroanalysis*. 2006. V. 18. N 13–14. P. 1254–1265. DOI: 10.1002/elan.200603539.
- 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 Appl. Chem.* 2002. V. 74. N 6. P. 923–994. DOI: 10.1351/pac200274060923.
- Gupta V.K. Potentiometric sensors for inorganic anions based on neutral carriers – an invited review article. *Arab. J. Sci. Eng.* 2009. V. 35. N 2A. P. 7–25.
- Ekmekçi G., Somer G. Preparation and properties of solid state selenite ion selective electrodes and their applications. *Talanta*. 1999. V. 49. P. 91–98. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.06.028.
- Ibrahim H., Issa Y.M., Ola R. Shehab. New selenite ion-selective electrodes based on 5,10,15,20-tetrakis-(4-methoxyphenyl)-21H,23H-porphyrin-Co(II). *J. Hazard. Mat.* 2010. V. 181. P. 857–867. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.092.
- Ekmekçi G., Somer G. A new selenite selective membrane electrode and its application. *Talanta*. 1999. V. 49. P. 83–89. DOI: 10.1016/S0039-9140(98)00353-1.
- 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. *Chem. Papers*. 2018. V. 72. N 3. P. 731–739. DOI: 10.1007/s11696-017-0320-7.
- Matveichuk Yu.V., Rakhman'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. *Anal. Chem. Lett.* 2017. V. 7. N 5. P. 647–654. DOI: 10.1080/22297928.2017.1395296.
- Jae Ho Shin, Jae Seon Lee, Han Jin Lee, Junho Chu, Hyung-Jung Pyun, Hakhyun Nam, Geun Sig Cha. Trifluoroacetophenone derivative-based carbonate ion-selective electrodes: effect of diluent pH on the anion selectivity. *J. Electroanal. Chem.* 1999. V. 468. P. 76–84. DOI: 10.1016/S0022-0728(99)00079-0.
- Radu A., Peper S., Bakker E., Diamond D. Guidelines for improving the lower detection limit of ion-selective electrodes: a systematic approach. *Electroanalysis*. 2007. V. 19. N 2–3. P. 144–154. DOI: 10.1002/elan.200603741.
- Смирнова А.Л., Грекович А.Л., Матерова Е.А. Влияние природы растворителя-пластификатора на электродные свойства пленочных карбонатселективных мембран. *Электрохимия*. 1988. Т. 24. № 9. С. 1187–1193. Smirnova A.L., Grekovich A.L., Materova E.A. Influence of solvent-plasticizer nature on electrode characteristics carbonate-selective film membrane. *Electrokhimiya*. 1988. V. 24. N 9. P. 1187–1193 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 02.04.2019
Принята к опубликованию (Accepted) 21.11.2019